APR 6 1926

Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 6. Ausgegeben am 15. März 1926. No. 706. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

V. F. Hess, Über den Ursprung der Höhenstrahlung. S. 159—164.

R. Sänger, Zur Frage des elektrischen Momentes des Benzolmoleküls. S. 165—174.

E. Ott, Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben. S. 174—177.

M. Lewitsky, Elektrische Wellen im Gebiete des äußeren Ultrarot. S. 177—182.

P. P. Ewald, Berichtigung zu meiner Arbeit über die Intensität der Röntgenreflexe. S. 182.

H. B. Dorgelo, Berichtigung zu meinem Referat über die photographische Spektralphotometrie. S. 182—183.

Besprechungen:

J. Würschmidt, Theorien des Magnetismus. S. 183—184.

J. Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven. S. 184.

Müller-Pouillets, Lehrbuch der Physik. S. 184—185.

M. Planck, Vom Relativen zum Absoluten. S. 185—186.

Tagesereignisse. Berichtigung. Personalien. Gesuche. S. 186.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit einer Beilage von C. H. F. Müller, Hamburg 15, betr.: Röntgenröhren für Materialuntersuchungen mittels Röntgenstrahlen.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Chemie und Technik der Gegenwart

Herausgegeben von Dr. **Walter Roth** in Coethen

Die Sammlung „Chemie und Technik der Gegenwart" bringt eine Reihe von Einzelschriften, die, von hervorragenden Spezialforschern bearbeitet, den Lesern einen umfassenden Überblick über das behandelte Gebiet geben sollen. Neben den neuesten wissenschaftlichen Problemen werden vor allem die wichtigsten Zweige der chemischen Technik geschildert und kritisch besprochen werden. Vereint werden diese Monographien ein anschauliches Bild von dem chemischen Wissen, Können und Schaffen der Jetztzeit liefern. Wenn auch vornehmlich für Chemiker bestimmt, sollen doch die Monographien allen an der chemischen Wissenschaft und Industrie Interessierten – Naturwissenschaftlern, Technikern, Fabrikanten, Volkswirtschaftlern, Kaufleuten usw. — Gelegenheit bieten, sich schnell und umfassend über ein Einzelgebiet zu unterrichten.

Farbkunde. Von **Wilh. Ostwald.** Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Naturforscher, Ärzte, Physiologen, Psychologen, Koloristen, Farbtechniker, Drucker, Keramiker, Färber, Weber, Maler, Kunstgewerbler, Musterzeichner, Plakatkünstler, Modisten. Mit 40 Abbildungen im Text und 4 Tafeln. XVI und 313 Seiten mit Register. Gr. 8°. 1923. Geh. M. 9.—, Halbleinenband M. 11.—.

Das Werk gibt eine Übersicht über die von Ostwald geschaffene Farbenlehre, wobei auch die geschichtliche Entwicklung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete behandelt wird. Ostwalds chemische Bücher zeichnen sich durch eine erstaunliche Klarheit des Ausdrucks, streng logische Anordnung und eine den Leser gefangennehmende Überzeugungskraft aus. Das in Frage stehende Gebiet hat große Geister aller Zeiten — man denke nur an Newton, Goethe, Schopenhauer und Helmholtz — beschäftigt, die durch experimentelle Unterlagen gestützten Lehren Ostwalds haben großes Aufsehen erregt, somit darf das Werk als eine willkommene Gabe bezeichnet und jedem, der sich für das Gebiet interessiert, empfohlen werden. *Frankfurter Zeitung.*

Chemie der freien Radikale. Entwicklungsgang und gegenwärtiger Zustand der Lehre von den freien Radikalen von **Paul Walden.** Mit 21 Abbildungen im Text. XIV und 315 Seiten mit Register. Gr. 8°. 1924. Geh. M. 9.—, Halbleinenband M. 11.—.

Der Begriff der Radikale in der Chemie hat im Laufe der Zeiten manche Umwandlung erfahren. Wir verstehen heute darunter Verbindungen, die sich in einem Zustande so unvollständiger Valenzabsättigung befinden, daß ihre Existenz meist nur unter bestimmten und experimentell oft schwierig herzustellenden Bedingungen gewährleistet ist. Es sind also Verbindungen von großer Reaktionsfähigkeit, ihre Darstellungsweisen und Umsetzungen sind in den letzten zwanzig Jahren von führenden Forschern bearbeitet worden, manch schöne Frucht hat dieser Wissenszweig getragen. Waldens Schrift ist eine außerordentlich übersichtliche, erschöpfende Darstellung, deren besonderer Vorzug noch darin liegt, daß eine Fülle geistreicher Anregungen über das Buch verstreut ist, so daß an manchen Stellen die zusammenfassende Darstellung gegenüber den Ideen des Verfassers in den Hintergrund tritt. *Frankfurter Zeitung.*

Plastische Massen. Die Erzeugung, Verarbeitung und Verwendung von Kunststoffen. Von **Hans Blücher.** Mit 32 Abbildungen im Text. XII und 201 Seiten. Gr.-8°. 1924. Geh. M. 8.—, Halbleinen M. 10.—.

Der Verfasser behandelt zunächst die Herstellungsmethoden plastischer Massen (Zerkleinerungsmaschinen, Mischvorrichtungen, Erhitzungsapparate, Filtrier- und Zentrifugierapparate, Trockeneinrichtungen, Überdruck- und Unterdruckapparate, Pressen und Formen), sodann die einzelnen Arten der plastischen Massen, und zwar: 1. Massen aus Leim und Gelatine. 2. Massen aus Holz und Kork. 3. Massen aus Zellulose und Papiermaché. 4. Zelluloid. 5. Cellit und Cellon. 6. Massen aus anderen Zelluloseestern. 7. Massen aus Stärke. 8. aus Eiweißstoffen. 9. aus Kaseïn. 10. aus Hefe. 11. Massen aus Harzen und Kunstharzen. 12. Massen aus Asphalt, Teeren und Pechen. 13. Kunststeinmassen. 14. Besondere Nachahmungen (Perlmuttereffekte, Elfenbeinmassen usw.). Es liegt also ein Buch vor, das unsere Leser sicher interessieren dürfte und das auch einen guten Überblick gibt. Das Werk sei daher bestens empfohlen.

Aus „Kunststoffe", hrsg. von Dr. R. Escales, München.

Der Gaskampf und die chemischen Kampfstoffe. Von Dr. **Julius Meyer.** Mit 36 Abbildungen im Text. X und 424 Seiten mit Register. Gr. 8°. 1925. Geh. M. 12.—, Ganzleinen M. 14.—.

Auf Grund weitgehender, eigener Erfahrungen an der Front und in der Heimat, als Offizier wie als Chemiker, schreibt der Verfasser über die Anwendung von chemischen Verbindungen zu militärischen und neuerdings auch zu gewissen friedlichen Zwecken (Schädlingbekämpfung). Nach Schilderung der Entwicklung der Kampfverfahren und der Grundlagen des Gaskampfes werden die Arten der Anwendung der Kampfstoffe unter kriegsmäßigen Bedingungen erläutert. Seiner fesselnden und flüssigen Schreibweise, wie auch seiner guten Abbildungen wegen wird das Buch von Chemikern, Technikern, Offizieren, Medizinern, Historikern und Politikern um so mehr mit Genuß gelesen werden, als Veröffentlichungen auf diesem Gebiete bisher kaum vorliegen.

Aluminothermie. Von **Karl Goldschmidt.** Mit 81 Abbildungen im Text, einer farbigen Tafel und einem Bildnis des verstorbenen Professor Dr. Hans Goldschmidt, dem Erfinder der Technik. VII und 174 Seiten. Gr. 8°. 1925. Geh. M. 10.—, Ganzleinen M. 12.—.

Das Buch behandelt die Geschichte der Aluminiumherstellung, der aluminothermischen Metallurgie, Metallgewinnung, die aluminothermischen Reaktionen mit anderen Metallen als Aluminium sowie die Schweißungen nach dem Thermitverfahren. Es war bereits von dem verstorbenen Schöpfer des Thermitverfahrens, Herrn Professor Dr. Hans Goldschmidt, geplant worden und ist unter Mitwirkung seiner langjährigen Mitarbeiter ausgeführt worden. Die einzigartigen Quellen, die dem Verfasser zur Verfügung standen, ermöglichten eine überaus klare und erschöpfende Darstellung aller einschlägigen Fragen dieses Fachgebietes in streng sachlicher Form. Einen eigenen Reiz erhält das Buch dadurch, daß es fesselnde Einblicke in das Schaffen einer großen Erfinderpersönlichkeit gewährt und noch einmal den Entwicklungsgang des Thermitverfahrens mit allen Enttäuschungen, Lehren und Erfolgen miterleben läßt.

Die Kunstseide. Von Dr. **Valentin Hottenroth.** Mit 97 Abbildungen. 3 Tafeln. XII und 492 Seiten mit Register. Gr. 8°. 1926. Geh. M. 26.—, Ganzleinen M. 28.—.

Das Buch, das von einem mit der Praxis der Kunstseidenfabrikation wohl Vertrauten geschrieben ist, führt uns, von den Rohmaterialquellen (Baumwolle, Holzzellulose usw.) ausgehend, durch alle Stadien der Kunstseidenfabrikation und schildert an Hand zahlreicher Abbildungen den ganzen Werdegang der künstlichen Seide nach den verschiedenen Herstellungsmethoden bis zum fertigen Produkt. Den technischen Schilderungen gehen jeweils die zum vollen Verständnis erforderlichen wissenschaftlichen bzw. theoretischen Erläuterungen voran. Der letzte Teil des Werkes behandelt die fertige Seide, ihre Eigenschaften, Verarbeitung, Verwendung usw. Auch den verschiedenen anderen Kunstfadenformen (künstliches Roßhaar, Kunststroh, künstliches Hanfbast, Kunstbaumwolle, Stapelfaser usw.) ist ein besonderes Kapitel gewidmet. In allen Teilen ist auch die Patentliteratur weitestgehend berücksichtigt.

Die Sammlung wird fortgesetzt.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 6. 15. März 1926. 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 8 am 5. April 1926.

INHALT:

Originalmitteilungen:

V. F. Hess, Über den Ursprung der Höhenstrahlung. S. 159.

R. Sänger, Zur Frage des elektrischen Momentes des Benzolmoleküls. S. 165.

E. Ott, Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben. S. 174.

M. Lewitsky, Elektrische Wellen im Gebiete des äußeren Ultrarot. S. 177.

P. P. Ewald, Berichtigung zu meiner Arbeit über die Intensität der Röntgenreflexe. S. 182.

H. B. Dorgelo, Berichtigung zu meinem Referat über die photographische Spektralphotometrie. S. 182.

Besprechungen:

J. Würschmidt, Theorien des Magnetismus. S. 183.

J. Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven. S. 184.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. 11. Auflage. III. Band. 2. Hälfte. S. 184.

M. Planck, Vom Relativen zum Absoluten. S. 185.

Tagesereignisse. S. 186.

Berichtigung. S. 186.

Personalien. S. 186.

Gesuche. S. 186.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über den Ursprung der Höhenstrahlung.

Von Victor F. Hess.

G. Hoffmann[1]) ist in seiner letzten vorläufigen Mitteilung über die Absorption der Höhenstrahlung in Blei zu dem Schlusse gekommen, daß im Meeresniveau keine Strahlung von höherem Durchdringungsvermögen als dem der γ-Strahlen der bekannten radioaktiven Substanzen existiere und glaubt, daß sich der beobachtete Effekt im Meeresniveau sehr wahrscheinlich vollständig auf die Wirkung bekannter Radioelemente zurückführen lasse „soweit der Absorptionskoeffizient maßgebend ist".

Da es mir im allgemeinen unzweckmäßig erscheint, in die Diskussion nicht ganz abgeschlossener Arbeiten einzugehen, habe ich es bisher unterlassen, meine Bedenken über die Hoffmannsche Arbeit zu äußern. Indes sind kürzlich noch zwei andere vorläufige Mitteilungen über denselben Gegenstand erschienen, und zwar von R. A. Millikan[2]) und von F. Běhounek[3]). Da ich glaube, daß die von Millikan geäußerten Hypothesen für die Resultate Hoffmanns und Běhouneks eine andere Erklärungsmöglichkeit bieten und weiters eigene Versuche aus dem Jahre 1922 gegen die Stichhaltigkeit der Argumente Hoffmanns sprechen, möchte ich mich im Folgenden doch zu den erwähnten drei Publikationen äußern.

I. Zuerst einige Vorbemerkungen und Richtigstellungen: Hoffmann (l. c.) sagt, daß ich erst durch Vergleich der γ-Strahlenwirkung der wirklich in der Atmosphäre anwesenden radioaktiven Zerfallsprodukte mit der beobachteten Ionisation im geschlossenen Gefäß (1913) auf die Annahme einer kosmischen Strahlungsquelle von hohem Durchdringungsvermögen geführt worden sei. Dies ist nicht zutreffend, denn diese Hypothese der kosmischen Strahlungsquelle wurde von mir schon 1912 bei der Diskussion der Ergebnisse meiner Strahlungsmessungen im Ballon zum ersten Male geäußert[1]). In der von Hoffmann zitierten Arbeit[2]) habe ich nur gezeigt, daß, selbst wenn man annehmen würde, daß in 2000 m ebensoviel Radiumemanation vorhanden ist wie am Erdboden, die von ihren Zerfallsprodukten ausgehende γ-Strahlung 20mal schwächer ist als der beobachtete Effekt im Strahlungsapparat.

Zu der eingangs zitierten Veröffentlichung von A. Millikan möchte ich vorerst bemerken, daß er die Geschichte der Entdeckung der Höhenstrahlung in einer Weise darstellt, die Mißverständnisse hervorrufen könnte[3]).

1) Physik. Zeitschr. **26**, 669, 1925.

2) Science **52**, 445, 1925, Nr. 1612, 20. Nov.; Nature 116, 823, 1925.

3) Physik. Zeitschr. **27**, 8, 1926.

1) Physik. Zeitschr. **13**, 1084, 1912; Wien. Ber. IIa, **121**, 2001, 1912.

2) Physik. Zeitschr. **14**, 610, 1913; Wien. Ber. IIa, **132**, 1053, 1913.

3) Die neuerliche Feststellung der Existenz und der hohen Durchdringungskraft der Höhenstrahlung durch Millikan und seine Mitarbeiter wurde von amerikanischen naturwissenschaftlichen Zeitschriften wie „Science", „Scientific Monthly" zum Anlaß genommen, um für die Höhenstrahlung die Bezeichnung „Millikan-Strahlen" vorzuschlagen. Da es sich hier nur um die Bestätigung und Erweiterung der Ergebnisse der von Gockel, von mir und von Kolhörster 1910 bis 1913 ausgeführten Strahlungsmessungen im Ballon handelt, ist diese Benennung als irreführend und unberechtigt abzulehnen.

Von seinen gemeinsam mit Bowen (1922) unternommenen Versuchen (l. c.), die Strahlung durch Pilotballone mit Registrierapparaten bis in große Höhe zu verfolgen (es wurden fast 16 km Höhe erreicht) sagt er wörtlich: „... unsere Ergebnisse zeigten jedoch, in Übereinstimmung mit denen von Hess und Kolhörster, daß die durchdringende Strahlung in großen Höhen größer war als an der Erdoberfläche, jedoch war die Zunahme nur ein Viertel von derjenigen, die man aus den Resultaten der deutschen Beobachter vorausberechnen kann (zwei Jahre später reduzierten sie ihre Schätzungen nach weiteren Versuchen, so daß sie nun nicht mehr mit unseren Messungen in Konflikt sind)".

Die in Klammer gesetzte Behauptung Millikan's entspricht nicht den Tatsachen: erstens habe ich nie gemeinsam mit Kolhörster gearbeitet, der seine Versuche ein Jahr nach mir durchgeführt hat und zweitens wurde die graphische und rechnerische Extrapolation der experimentell gefundenen Kurve der Höhenverteilung der Strahlung für Höhen über 9 km (nach Kolhörster) von Schweidler u. a. durchgeführt, wobei eine nachträgliche Korrektur dieser Berechnungen sich nie als notwendig erwiesen hat; eine Korrektur erscheint auch jetzt nicht notwendig, solange man die Untersuchungen Millikans und seiner Mitarbeiter mangels einer genauen Beschreibung ihrer Apparatur und vollständigen Angabe ihrer zahlenmäßigen Versuchsergebnisse nicht kritisch beurteilen kann.

In einer eben erschienenen etwas ausführlicheren Mitteilung präzisiert Millikan[1]) seine in vorstehenden angeführte, leicht mißzuverstehende Äußerung dahin, daß er sagt: Kolhörster habe nicht die Ballonbeobachtungen, sondern seine Angaben über den Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung einer Revision unterzogen; Millikan sagt wörtlich: „Kolhörster had by this time[2]) after the brief publication of the Kelly Field data[3]) and as a result, also, of new experiments made subsequently to them in crevasses and holes in glaciers in the Alps[4]) reduced his estimated absorption coefficients from 0,57 m^{-1} to 0,25 m^{-1}, a change he regards as within the limits of his experimental uncertainties, but a change which made the assumed rays so hard as to be no longer irreconcilable with our observations".

Es wird angesichts dieser, hier absichtlich im Orginaltext wiedergegebenen Darstellung nicht überflüssig sein, darauf hinzuweisen, daß Kolhörster seine ersten Messungen der Absorption der Höhenstrahlung im Gletschereis am Jungfraujoch (Juli 1923) ausgeführt hat, bevor Millikan seine ersten Notizen[1]) über Absorptionsmessungen in der Höhe publiziert hatte. Wenn nun Kolhörster zu dem Resultat gelangt, daß der Absorptionskoeffizent der Höhenstrahlung in Wasser den Wert 0,25 m^{-1} besitzt und er diesen Wert für sicherer hält, als den aus seinen Ballonversuchen bis 9 km errechneten Wert, so wird man kaum dagegen etwas sagen können. Wenn nun anderseits Millikan in seiner letzten Mitteilung erklärt, er habe durch Einsenken seiner Apparate im Muir Lake in 3900 m Seehöhe festgestellt, daß die Höhenstrahlung komplex sei und ihr härtester Bestandteil ($\mu = 0{,}18\ m^{-1}$) beträchtlich durchdringender sei, als man je bisher angenommen habe, so glaube ich, daß man darin keine wesentlich neue Erkenntnis erblicken kann, zumal derartige Absorptionsmessungen in ihrer Deutung ja noch starke Unsicherheiten bieten (vgl. unten). Die Dicke der Wasserschicht, welche die Höhenstrahlung auf die Hälfte abschwächen würde, beträgt nach Kolhörster 280 cm, nach Millikan 390 cm (diese Zahl gilt für ihren härtesten Bestandteil).

II. In die Einzelheiten der obenerwähnten Arbeiten eingehend, möchte ich zuerst die Absorptionskurven in Blei, welche von Hoffmann bis zur Schichtdicke 32 cm, von Běhounek bis 20 cm aufgenommen worden sind, diskutieren. Beide Autoren kommen zum Ergebnis, daß sich von der Schichtdicke 10—12 cm an die Strahlung um weniger als 0,1 I ändert[2]). Die Versuche Běhouneks sind unter sehr ungünstigen Vorbedingungen durchgeführt. Die hohe Restionisation seines Apparates (15,5 I) und die starke lokale Wirkung der an radioaktiven Substanzen reichen unmittelbaren Umgebung (Nebengebäude eines Schachtes des St. Joachimsthaler Bergwerkes), welches sich in einer Erhöhuug der Gesamtstrahlung auf 33 I äußert (gegen 17,5 I in Prag) sind wohl sehr wenig günstig, um die Verminderung der nur 1 bis 2 I betragenden Wirkung der Höhenstrahlung zu studieren. Es ist nicht zu verstehen, warum sich der Autor zur Beobachtung der Höhenstrahlung einen Ort wie St. Joachimsthal ausgesucht hat, wo zufällige Schwankungen der radioaktiven Erdstrahlung den gesuchten Effekt ganz verwischen können.

Die Verwenduug von Blei als absorbierendes Material erscheint mir überhaupt nicht einwand-

1) Proc. Nat. Ac. of Sciences, Washington, D. C. 12, 48—55, 1926 (Januarheft).
2) 1923.
3) Gemeint sind die Pilotballonaufstiege von Millikan und Bowen.
4) Nämlich am Jungfraujoch.

1) Phys. Rev. Augustheft 1923.
2) I wird als Abkürzung für „Ionenpaare pro ccm und sec" gebraucht.

frei, solange man sich nicht durch sorgfältige, nicht nur auf Stichproben beschränkte Bestimmungen des Radiumgehaltes der verwendeten Bleisorte davon überzeugt hat, daß er — immer pro Volumeneinheit gerechnet — bedeutend geringer ist, als der der Sekundärgesteine. Anscheinend sind solche Bestimmungen weder von Hoffmann noch von Behounek ausgeführt worden. Der erstgenannte Autor schätzt den Radiumgehalt seines Bleies aus dem konstanten Endwert der Ionisation in seinem Gefäß bei der größten Schichtdicke zu $3{,}2 \cdot 10^{-13}$ g Ra/g, d. h. $3{,}6 \cdot 10^{-12}$ g Ra/ccm, ein für Blei gewiß als relativ sehr niedrig zu bezeichnender Wert.

Die Kurve, welche die Absorption der Höhenstrahlung bei Hinzufügung eines allseitigen, selbst schwach strahlenden Bleipanzers wiedergibt, läßt sich theoretisch leicht darstellen: Der Anteil der Höhenstrahlung und der radioaktiven Außenstrahlung nimmt nach einer Exponentialfunktion ab, während die vom Absorber selbst im bleiumhüllten Apparat erzeugte Ionisierungsstärke mit zunehmender Schichtdicke d proportional dem Ausdruck $(1 - e^{-\mu \cdot d})$ anwächst. Die Erreichung eines „praktisch konstanten" Endwertes bei endlicher Schichtdicke ist also vorauszusehen.

In Hoffmanns Apparat ergab sich bei allseitiger Umschließung mit 12 cm Blei die Ionisierungstärke 1,00 I; eine Erhöhung der Bleischicht auf 32 cm brachte nur eine geringfügige Verminderung auf 0,96 I hervor. Der Autor sagt hierzu: „der durch den starken Panzer bedingte Unterschied von 4 Proz. zeigt jedoch, daß wir die Wirkung der durchdringenden Strahlung nicht einfach durch den Radiumgehalt der Umgebung erklären können, wenn RaC nur maximal härteste Strahlen von $\mu_{(\text{Blei})} = 0{,}5$ cm^{-1} aussendet". Er schließt daraus, daß der härteste Anteil der RaC-Strahlung einen Absorptionskoeffizienten $\mu_{(\text{Blei})} = 0{,}18$ cm^{-1} habe, was nach der Auffindung weiterer kurzwelliger Komponenten der γ-Strahlung von RaC durch J. Thibaud[1]) durchaus plausibel erscheint.

III. Hoffmanns Hauptargument gegen die bisher allgemein verwendete Berechnungsweise der Ionisationswirkung einer in einem Medium gleichmäßig verteilten, γ-Strahlen aussendenden radioaktiven Substanz aus ihrer Konzentration ϱ (pro ccm) und dem Absorptionskoeffizienten μ ihrer γ-Strahlung besteht nun darin, daß er ausführt, es gehe nicht, an den aus Absorptionsmessungen mit einem punktförmigen Radiumpräparat (Stärke m g Radium) nach dem Gesetz

$$q_P = K \cdot \frac{m}{r^2} \cdot e^{-\mu d} \qquad (1)$$

ermittelten Absorptionskoeffizienten μ in der Formel

$$q_R = K \frac{4\pi\varrho}{\mu}, \qquad (2)$$

welche die Ionisationswirkung einer im Raume gleichmäßig mit einer Konzentration ϱ verteilten Radiummenge auf einen Punkt darstellt, zu verwenden. (2) sei nur dann eine Folge von (1), wenn es sich um einen reinen Absorptionsvorgang handelt. Tatsächlich sei aber der in üblicher Weise experimentell bestimmte scheinbare Absorptionskoeffizient μ stets als Summe zweier Glieder aufzufassen, deren erstes als Streuungskoeffizient (σ), deren zweites als wahrer Absorptionskoeffizient (τ) zu bezeichnen wäre. Nach den Untersuchungen von N. Ahmad bzw. N. Ahmad und E. C. Stoner (1924)[1]) überwiege bei Atomen von niedriger Ordnungszahl Z das Streuungsglied die wahre Absorption um ein Vielfaches; z. B. betrage für Sauerstoff ($Z = 8$) das Verhältnis $\sigma/\tau = 2300$.

Hoffmann hält es daher für wahrscheinlich, daß der wahre Absorptionskoeffizient der gewöhnlichen RaC-Strahlung in Luft und Wasser so gering sei, daß seine Einsetzung an Stelle von μ in Formel (2) trotz der geringen Konzentration von RaC in Wasser und Luft genügend große Werte der Ionisierungsstärke q ergäbe, um den ganzen unter Wasser und in der freien Atmosphäre noch beobachteten Strahlungseffekt darauf zurückzuführen.

Hoffmann vermag mit dieser Auffassung allerdings nicht zu erklären, warum die durchdringende Strahlung bei zunehmender Erhebung über den Erdboden, zuerst etwas ab und von etwa 2 km merklich, von 4 km sehr stark zunimmt, was durch meine Ballonbeobachtungen im Jahre 1911 und 1912, durch die Messungen von Kolhörster (1913) bis 9 km und durch die neuesten Beobachtungen von Millikan (1922) bis 16 km, sowie durch zahlreiche Messungen auf Berggipfeln unzweifelhaft bewiesen ist. Die Ausführungen Hoffmanns bilden somit, auch wenn sie zutreffen würden, kein Argument gegen die Existenz der Höhenstrahlung, sondern könnten nur die bisherigen Bestimmungen ihres Absorptionskoeffizienten unsicher erscheinen lassen.

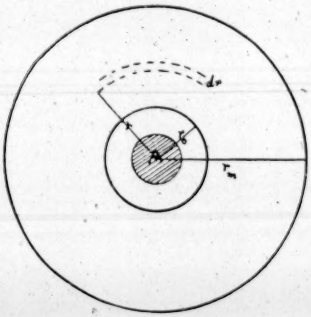
Man kann nun wohl die Hoffmannschen Einwände einer experimentellen Prüfung unterziehen, indem man nachsieht, ob bei Benutzung der in der üblichen Weise bestimmten also „scheinbaren" Absorptionskoeffizienten die Ionisation in der Mitte eines von RaC gleichmäßig erfüllten

1) C. R. **179**, 167, 1924.

1) Proc. Roy. Soc. A. **105**, 507; **106**, 8; **109**, 205

Mediums von niedriger Ordnungszahl, z. B. Wasser, wirklich so sehr von der nach Formel (2) errechneten Ionisierungsstärke abweicht. Da mir derzeit die Mittel zu einer solchen Nachprüfung nicht zur Verfügung stehen, möchte ich eine solche Untersuchung wenigstens anregen. Übrigens habe ich vor vier Jahren in Amerika eine Experimentaluntersuchung ähnlicher Art zu ganz anderen Zwecken ausgeführt[1]), die mir ausreichend erscheint, um ein vorläufiges Urteil zu ermöglichen:

In dem Raum zwischen zwei konzentrischen Kugelflächen vom Radius r_0 und r_m wurde eine sehr schwach radiumhaltige Substanz (Abfallsprodukte der Radiumfabrikation, unter anderen auch Sand von 10^{-10} g *Ra*/g) eingefüllt und luftdicht abgeschlossen. Die γ-Strahlenwirkung auf einen Ionisationsraum A im Zentrum der



inneren Hohlkugel wurde beobachtet. Der scheinbare Absorptionskoeffizient μ wurde entsprechend Formel (1) mittels punktförmiger Strahlenquelle in folgender Weise ermittelt: Ein Radiumröhrchen wurde in die Mitte von zylindrischen Behältern von verschiedenem Durchmesser eingesteckt, die mit gepulvertem Erz oder Abfallsprodukten, wie z. B. wasserhaltigem „Sandschlamm", gefüllt waren. In einem $2^1/_2$ m entfernten γ-Strahlenelektrometer nach Wulf wurde die bei den verschiedenen Schichtdicken erzeugte Ionisation gemessen. Diese Entfernung genügte, um die Wirkung der Eigenstrahlung des Absorbers auf das Instrument genügend klein zu machen, so daß sie nur als Korrekturglied zu berücksichtigen war. Außerdem wurde durch direkte Messung der Wert der Eveschen Konstanten K in meinem Apparat zahlenmäßig bestimmt (K gibt bekanntlich die Ionisierungsstärke, die durch die γ-Strahlung von 1 g Radium bzw. der entsprechenden *RaC*-Menge in einem mit Luft gefüllten metallischen Ionisationsraum in 1 cm Entfernung hervorgebracht wird). Kennt man ϱ, die Konzentration des Radiums in dem sandartigen Material aus Messungen nach der Emanationsmethode, so läßt sich die Ionisation im Mittelpunkt der Hohlkugel A leicht ermitteln, indem man von r_0 bis r_m integriert. Man erhält so im Mittelpunkt die Ionisierungsstärke dieser „Raumstrahlung" zu

$$q_k = \frac{4\pi K \varrho}{\mu}\left(1 - e^{-\mu(r_m - r_0)}\right). \qquad (3)$$

Die Formel geht praktisch in die eingangs erwähnte Formel (2) über, wenn man r_m sehr groß werden läßt.

Vergleicht man das so berechnete q mit den beobachteten Werten, so müssen sich, wenn die Einwendungen Hoffmanns gegen die Verwendung der aus gewöhnlichen Absorptionsmessungen erhaltenen Werte von μ in (2) oder (3) praktisch zu Recht bestehen, starke Abweichungen zeigen. Ich erhielt nun für Materialien sehr verschiedener Ordnungszahl, angefangen von uranhaltigen Erzen (Carnotit) bis zu dem fast nur aus Quarzkörnern, Tonerde und Wasser gebildeten „Sandschlamm" eine außerordentlich gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Dabei ist zu bemerken, daß die Ordnungszahl der im Sandschlamm enthaltenen Elemente nur etwa zwischen 8 (Sauerstoff) und 14 (Silizium) variiert. Durch Messungen von etwa 150 verschiedenen Proben konnte gezeigt werden, daß es sogar möglich ist, einfach durch Bestimmung der Dichte s des Materials und Ableitung des Absorptionskoeffizienten aus der empirischen Beziehung $\mu s = \text{const}$, sowie durch Messung der Ionisierungsstärke q in dem bei A im Zentrum aufgestellten Apparat den Radiumgehalt der Proben voraus zu berechnen. Die Abweichungen von dem nach der Emanationsmethode direkt ermittelten Radiumgehalt überstiegen nur selten 5 Proz.

Eine solche Übereinstimmung wäre ganz unmöglich, wenn das in (3) eingesetzte μ durch starke Verschiedenheit des Streuungseinflusses bei den experimentellen Bestimmungen mittels punktförmiger Strahlenquelle von dem bei homogener Verteilung der strahlenden Materie in der Kugelschale nur einigermaßen abweichen würde. Ich glaube daher, daß Hoffmanns Schlüsse viel zu weit gehen, insofern sie die Verwendbarkeit der Formel (1) und (2) betreffen. Es scheint bei ihnen der Zuwachs nicht berücksichtigt, den ein Strahlenbündel durch die in seiner Umgebung zerstreute Strahlung empfängt.

Zu den Berechnungen von Běhounek möchte ich nur bemerken, daß es nicht zulässig ist, für

1) Trans. Amer. Electrochem. Soc. **41**, 287—302, 1922.

etwaige härtere Strahlungskomponenten die zugehörigen Werte von μ in Formel (2) einzusetzen, ohne den Wert der Eveschen Zahl K entsprechend abzuändern. Für die neu gefundenen härteren Strahlen von *RaC* ist diese Konstante unbekannt, aber natürlich viel kleiner, da sich die von Eve und von mir ausgeführten Bestimmungen von K auf die gesamte γ-Strahlung der mit 1 g *Ra* im Gleichgewichte stehenden Menge *RaC* bezieht.

IV. Millikan berichtet in den eingangs zitierten zwei Mitteilungen über neue Absorptionsversuche der Höhenstrahlung, die er gemeinsam mit G. Harvey Cameron am Muir Lake (3900 m über dem Meere) und am Arrowhead Lake (1700 m) im August 1925 ausgeführt hat. Bei Einsenken des Apparates in den erstgenannten hochgelegenen See, der ganz aus Schneeschmelzwasser besteht, also jedenfalls weitgehend inaktives Wasser enthält, wurde allmähliche Abnahme der Ionisation von der Oberfläche (13,9 I) bis zu 15 m Tiefe (3,8 I) beobachtet.

Bei früheren Versuchen am Pikes Peak hatte Millikan bereits festgestellt, daß ein großer Teil der Strahlung in dieser Höhe durchaus nicht härter ist, als die gewöhnlichen γ-Strahlen.

Die große Abundanz von Strahlen ähnlicher Härte, wie der der γ-Strahlen von *RaC* in der Nähe der Erdoberfläche (also auch auf Bergen) führt Millikan darauf zurück, daß beim Auftreffen der harten, äußerst kurzwelligen Höhenstrahlung auf Materie eine dem Compton-Effekt analoge Umwandlung eines Teiles dieser Strahlung in weichere sekundäre γ-Strahlen stattfinde.

Ich glaube, daß diese Hypothese viel für sich hat und daß sie auch den Schlüssel zur Erklärung der Blei-Absorptionsversuche von Hoffmann bzw. Běhounek bilden kann.

Beim Durchsetzen der Atmosphäre scheint sich jedenfalls die Absorption der Höhenstrahlung in der Weise abzuspielen, daß ähnlich wie bei den Röntgenstrahlen, die primäre, zuerst komplexe Höhenstrahlung einem „Filterungsprozeß" bei gleichzeitiger Erzeugung weicherer sekundärer γ-Strahlen unterworfen ist, derart, daß im Meeresniveau nur mehr ein Bruchteil der härtesten Strahlung selbst übrig bleibt, deren Ionisationswirkung vermutlich weit unter 1 I liegt, während die durch „Compton-Effekt" am Erdboden erregte Sekundärstrahlung beiläufig dieselbe Härte aufweist, wie die γ-Strahlen von *RaC*.

Es ist zweifellos ein Verdienst Millikans, durch seine Absorptionsversuche gezeigt zu haben, daß neben der harten Höhenstrahlung, deren Existenz ja von anderer Seite schon früher nachgewiesen war, in Erdnähe stets größere Mengen sekundärer weicherer γ-Strahlen vorkommen. Der Verlauf der Blei-Absorptionskurven von Hoffmann bezw. Běhounek läßt sich nach dieser Vorstellung leicht verstehen: die primäre harte Strahlung ist eben zu gering gegen die Wirkung der Sekundärstrahlung, um sich in den Absorptionskurven bemerkbar zu machen. Auch frühere Versuche von W. F. G. Swann[1]) und seinen Mitarbeitern, die ergeben hatten, daß im Meeresniveau die eigentliche Höhenstrahlung weit weniger als 1 I erzeuge, finden nach der Millikanschen Hypothese ihre Erklärung. Der von Kolhörster u. a. in Gefäßen von 3 mm Wandstärke (Zink) gewöhnlich mit 1—2 I im Meeresniveau angegebene Effekt der Höhenstrahlung ist also eine Summe der primären und der sekundären Wirkung der Höhenstrahlung, wobei letztere überwiegt.

Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß ich schon 1912 vermutet hatte[2]), daß ein Teil der zwischen Messungen über Wasser und über Land, z. B. an Teichen, Seen usw. beobachteten Ionisationsdifferenz auf Verschiedenheit der durch die kosmische Strahlung am Erdboden und an der Wasserfläche erregten Sekundärstrahlung zurückzuführen sei.

Für die Anwesenheit einer größeren Menge weicher Sekundärstrahlen in der Höhe sprechen auch meine Beobachtungen bei der Ballonfahrt vom 7. August 1912 (l. c.), auf der ich in 3 bis 4 km Höhe in einem sehr dünnwandigen Zinkgefäß (nach Reduktion auf Normaldruck) eine Zunahme der Ionisation um 16 I gegenüber dem Werte am Erdboden beobachtete, während die normalen Wulfschen Strahlungsapparate (Wandstärke 3 mm Zink) nur eine Erhöhung um 4 bis 5 I zeigten.

V. Aus den für die Höhenstrahlung ermittelten Absorptionskoeffizienten leitet Millikan schließlich auch eine beiläufige Schätzung der Wellenlänge ab, wobei er allerdings eine nur im Bereich viel größerer Wellenlängen (Röntgenstrahlen) geprüfte Formel[3]) benützt. Es ergibt sich als kürzeste Wellenlänge $3{,}8 \cdot 10^{-12}$ cm, als längste $6{,}7 \cdot 10^{-12}$ cm. Wenn man anderseits aus der bekannten Energiemenge, die bei der Bildung eines Heliumatoms aus Wasserstoffkernen oder bei Aufnahme eines Elektrons im Atomkern frei wird, die Schwingungszahl und Wellenlänge der begleitenden Strahlung schätzt, erhält man nach Millikan die gleiche Größenordnung.

1) Phys. Rev. (2), **16**, 420, 1920; **20**, 186, 1922; **22**, 109, 1923.
2) Physik. Zeitschr. **13**, 1093, 1912; Wien. Ber. IIa, **121**, 2030, 1912.
3) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. A. **109**, 206, 1925; Kramers, Phil. Mag. (4) **46**, 836, 1923.

Daher hält es Millikan für wahrscheinlich, daß atomare Prozesse dieser Art, die im Weltall vielleicht an sehr vielen Stellen beständig vor sich gehen, die eigentliche Ursache der Höhenstrahlung seien. Diese Hypothese steht, wie man sieht, in einem gewissen Parallelismus mit den Anschauungen, die Nernst in seiner Schrift „Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung" (Berlin, Verlag Springer, 1921) über die Natur der Höhenstrahlung geäußert hat. Die Möglichkeit der Entstehung der Höhenstrahlung bei der Bildung von He-Atomen aus H_2-Kernen und Elektronen ist ja übrigens in jüngster Zeit auch von anderer Seite diskutiert worden[1])

Es scheint mir verfrüht, auch nur rohe Schätzungen der Wellenlänge der Höhenstrahlung vorzunehmen, solange die Absorptionsversuche nicht völlig geklärt sind. Außerdem weiß man heute noch nicht einmal mit Sicherheit, ob die Höhenstrahlung wirklich den Charakter einer γ-Strahlung oder den einer nahe an Lichtgeschwindigkeit reichenden β-Strahlung hat.

Wüßte man sicher, daß die Höhenstrahlung eine Hochfrequenzstrahlung ist, so würde ich nicht zögern, an Stelle der nicht in fremde Sprachen übertragbaren Bezeichnung „Höhenstrahlung" dafür den Namen „Ultra-Gammastrahlung" vorzuschlagen, der in allen Sprachen gleichlautend auch den Platz andeutet, den sie im Spektrum der elektromagnetischen Wellen einnehmen müßte.

VI. Zusammenfassung.

1. Die Bedenken, welche Hoffmann gegen die übliche Berechnungsweise der ionisierenden Wirkung einer gleichmäßig in einem absorbierenden Medium verteilten radioaktiven Substanz aus ihrer Konzentration, der Eveschen Zahl und dem Absorptionskoeffizienten vorgebracht hat, wurden an der Hand von eigenen Versuchen geprüft und für praktisch nicht zutreffend befunden.

2. Die vom gleichen Autor als möglich hingestellte Auffassung, daß am Boden die Ionisation in geschlossenen Gefäßen vielleicht ganz auf die Wirkung der bekannten radioaktiven Substanzen zurückgeführt werden könne, ist, wie Hoffmann selbst bemerkt, nicht auf die Verhältnisse in der Höhe übertragbar, außer man wollte annehmen, daß dort größere Mengen solcher Substanzen vorkommen, als in Bodennähe, was wieder den Resultaten der direkten Messungen des Emanationsgehaltes in der Höhe widerspräche.

Auf dieser Grundlage läßt sich die Herkunft der gesteigerten Ionisation jedenfalls nicht erklären. Hoffmanns Ausführungen würden daher, selbst wenn man ihnen restlos zustimmen könnte, kein Argument gegen die Existenz der Höhenstrahlung bilden, sondern nur die Bestimmungen des Absorptionskoeffizienten dieser Strahlung unsicher erscheinen lassen.

3. Die Absorptionsversuche von Hoffmann bzw. Běhounek in Blei scheinen zu zeigen, daß an der Erdoberfläche, in geringer Seehöhe, kein nennenswerter Betrag von Strahlung von höherem Durchdringungsvermögen existiert, als dem der γ-Strahlen von RaC.

Absorptionsversuche in Eis und Wasser, in Seehöhen von ca. 4 km (Kolhörster, Millikan) zeigen, daß dort eine Strahlung von viel höherer Durchdringungskraft existiert. Millikans neueste Versuche scheinen zu beweisen, daß außerdem an der Erdoberfläche noch ein beträchtlicher Betrag von Sekundärstrahlen existiert, die etwa gleiche Härte haben, wie die bekannten γ-Strahlen von RaC. Diese Sekundärstrahlen dürften nach Millikan durch die Umwandlung der sehr harten primären Höhenstrahlung in weiche γ-Strahlen (durch einen dem Compton-Effekt analogen Vorgang) hervorgerufen werden.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß bei Absorptionsversuchen in geringer Seehöhe der Betrag der dort vorhandenen restlichen primären Höhenstrahlung zu gering ist, um die Absorptionskurve merklich zu beeinflussen.

Die Tatsache, daß man bei Absorptionsversuchen in Wasser (in geringer Seehöhe) das Vorhandensein der relativ weichen Sekundärstrahlung übersehen hat, erklärt sich einfach daraus, daß man bei Unterwasserversuchen meist erst mit Schichtdicken von $^1/_2$ bis 1 m begonnen hat, da man ja die γ-Strahlen der gewöhnlichen radioaktiven Substanzen möglichst ausschließen wollte.

4. Es wird mit allem Vorbehalt, der bei der noch ungeklärten Natur der Höhenstrahlung geboten erscheint, für diese Strahlung die Bezeichnung „Ultra-Gammastrahlung" vorgeschlagen.

Graz, 14. Februar 1926.

(Mitteilung aus dem Physikal. Institut d. Universität Nr. 44.)

(Eingegangen 19. Februar 1926.)

1) O. Stern, Zeitschr. f. Elektrochem. 31, 448, 1925; J. H. Jeans, Nature 110, 861, 1925; A. L. Hughes u. G. E. M. Jauncey, Nature 117, 193, 1926.

Zur Frage des elektrischen Momentes des Benzolmoleküls.

Von Raymund Sänger.

In einer Arbeit über die elektrischen Momente von typischen organischen Molekülen ordnet Smyth (1) dem Benzolmolekül ein Moment von der Größe $0{,}2 \cdot 10^{-18}$ zu. Bis dahin hat man dem Benzolmolekül strenge Symmetrie zugeschrieben; so wirkt obiger Wert auffallend, um so mehr wegen des relativ noch ansehnlichen Wertes. *CO* hat nach Messungen von Weigt (2) ein Moment von der Größe $0{,}118 \cdot 10^{-18}$ und Zahn (3) findet für *HJ* $0{,}382 \cdot 10^{-18}$. In seinem äußerst lehrreichen Buch: „Structure des Molecules" benutzte auch Henri (4) obigen Wert des elektrischen Momentes des Benzolmoleküls für Betrachtungen über das Atomgerüst.

Dies veranlaßt uns, einige kritische Betrachtungen über die Art und Weise der Berechnung des elektrischen Momentes zu machen. Ist $\mathfrak{F}$ das „innere" Feld, d. h. das elektrische Feld, das an einem Molekül angreift, so besteht allgemein die Beziehung

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \nu \mathfrak{P}, \tag{1}$$

wo $\mathfrak{E}$ das äußere wirkende elektrische Feld ist und $\mathfrak{P}$ die Polarisation. Im allgemeinen kann der Faktor ν eine Temperaturfunktion sein. Gewöhnlich wird er aber als eine Konstante des betreffenden Dielektrikums behandelt. Nach Lorentz-Lorenz ist diese Konstante des inneren Feldes bei regulären Kristallen $\nu = \frac{4\pi}{3}$; denselben Wert erhalten wir für den Fall, daß die Moleküle jede beliebige gegenseitige Lage einnehmen können. So werden wir für Gase (Assoziation natürlich ausgeschlossen) und möglicherweise für gewisse Flüssigkeiten $\nu = \frac{4\pi}{3}$ setzen dürfen. Auf jeden Fall würde diese Berechnung richtig sein für verdünnte Gase; die Konstante ν spielt aber dort keine Rolle mehr.

Mit der Beziehung $\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathfrak{E}$ folgern wir aus (1) die rein phänomenologische Beziehung

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + \frac{4\pi - \nu}{\nu}} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \mathfrak{F}, \tag{2}$$

welche sich für $\nu = \frac{4\pi}{3}$ schreiben läßt

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{3}{4\pi} \cdot \mathfrak{F}. \tag{2a}$$

Man versucht nun, die Polarisation vom molekularen Gesichtspunkt aus zu fassen.

Hat das Molekül ein permanentes Moment (μ), so versucht es sich in die Feldrichtung einzustellen, gehemmt wird es aber durch die Temperaturbewegung und es wird sich im Mittel eine Gleichgewichtslage herstellen. Debye hat in diesem Sinne das mittlere Moment eines Moleküls unter Zugrundelegung des Boltzmann-Maxwellschen Verteilungsgesetzes berechnet zu

$$\overline{\mathfrak{m}} = \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \mathfrak{F};$$

dabei ist die Assoziation vernachlässigt. Zu diesem Moment kommt nun der Beitrag von der Deformierbarkeit des Moleküls

$$\mathfrak{m}' = \gamma' \cdot \mathfrak{F},$$

wo γ' die Polarisierbarkeit des Moleküls bedeutet; welche Fassung wiederum nur streng richtig ist, wenn wir von den gegenseitigen Kräftewirkungen der Moleküle absehen (die Moleküle in beträchtlicher Entfernung voneinander sind), die Polarisierbarkeit des Moleküls also unabhängig ist von der Dichte. So erhalten wir für die Polarisation

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{M} \cdot \varrho \left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \mathfrak{F}, \tag{3}$$

wo N die Loschmidtsche Zahl, M das Molekulargewicht und ϱ die Dichte bedeutet. Gleichung (3) in Verbindung mit (2a) gibt dann die Debyesche Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N}{M} \left(\gamma' + \frac{\mu^2}{3kT} \right). \tag{4}$$

welche sich in der Form schreiben läßt

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{\varrho} = b + \frac{a}{T}, \tag{4a}$$

wo a und b Konstante sind. Dies läßt sich als lineares Gesetz darstellen

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{T}{\varrho} = a + bT. \tag{4b}$$

Es sei betont, daß diese lineare Gesetzmäßigkeit nur für Gase und nichtassoziierende Dämpfe gelten kann, höchstens für bestimmte Flüssigkeiten. Dies wurde von Debye früher schon und neuerdings wiederum im Artikel: „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften" (Marx Handbuch für Radiologie VI) ausdrücklich erwähnt und ist auch bei den bis heute untersuchten Gasen und nichtassoziierenden Dämpfen restlos bestätigt worden.

Ist die Linearität von $\frac{\varepsilon_{exp} - 1}{\varepsilon_{exp} + 2} \frac{1}{\varrho_{exp}}$ als

Funktion von $\frac{1}{T}$ graphisch festgestellt, so kann mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate a und b bestimmt, und aus a mit der Formel

$$\mu^2 = \frac{\varrho M \cdot k}{4\pi N} \cdot a \qquad (5)$$

das Moment μ berechnet werden.

Gans und Isnardi (5) und später auch noch einige andere, haben an Hand von Messungen der Dielektrizitätskonstanten über ein weites Temperaturgebiet die Ungültigkeit obiger Gesetze für bestimmte Flüssigkeiten gezeigt. Gans (6) versuchte durch eine neue Theorie der Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten gerecht zu werden. Dies ist insofern als Erweiterung der Debyeschen Theorie anzusehen, als versucht wird, den Einfluß der umgebenden Moleküle genauer abzuschätzen als das durch den Feldansatz $\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \nu \mathfrak{P}$ mit konstantem ν geschieht. Er geht dabei folgendermaßen vor:

Um das Feld $\mathfrak{F}$, das auf ein Molekül einwirkt, zu berechnen, denken wir uns dasselbe zunächst entfernt und zwei Kugeln um den früheren Mittelpunkt des Moleküls gelegt; die größere Kugel sei so groß, daß die Wirkung aller außerhalb liegenden Moleküle auf das Feld $\mathfrak{F}$ durch die Polarisation gefaßt werden kann. Dieser Beitrag $\mathfrak{F}_1$, zur innern Feldstärke ist demnach dargestellt durch

$$\mathfrak{F}_1 = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}. \qquad (6)$$

$\mathfrak{F}_1$ ist die „geordnete erregende" Kraft. Dazu kommt ein vektorieller Zusatz $\mathfrak{F}_2$, das „molekulare" Feld, welches von all den zwischen beiden Kugelflächen liegenden Molekülen herrührt, wobei der Radius s der inneren Kugel gleich der kleinsten möglichen Entfernung der Mittelpunkte zweier Moleküle (Moleküldurchmesser im Sinne der kinetischen Gastheorie) genommen wird. Das gesamte innere Feld gibt sich dann zu

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_1 + \mathfrak{F}_2.$$

Der betrachtete Zusatz $\mathfrak{F}_2$ wird mit einer Wahrscheinlichkeitsrechnung zu fassen gesucht. Die Durchführung dieser Rechnung ergibt die Polarisation $\mathfrak{P}$ ausgedrückt durch die geordnete erregende Kraft $\mathfrak{F}_1$. So erhalten wir für den allgemeinen Fall, daß die Moleküle permanente Momente besitzen, die zwar durch das Feld am Orte des Moleküls beeinflußt werden können,

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{M} \cdot \varrho \left[g + \frac{4\mu}{3\sqrt{\pi} F_0} \Psi\left(\frac{kT}{\mu F_0}\right) \right] \cdot \mathfrak{F}_1, \qquad (7)$$

wo $F_0 = \frac{4}{3}\mu \sqrt{\frac{\pi \frac{N}{M} \cdot \varrho}{s^3 - \frac{8\pi}{3} \cdot g^2 \frac{N}{M} \cdot \varrho}}$ der wahrscheinlichste Wert des Molekularfeldes, $\Psi(\tau)$ eine tabellarisch niedergelegte Funktion ist und g die Polarisierbarkeit des Moleküls bedeutet. Die Rechnung berücksichtigt weder die Assoziation noch die Agglomeration der Moleküle. Aus (6) folgt die analoge Beziehung zu (2a)

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{3}{4\pi} \cdot \mathfrak{F}_1,$$

diese ergibt mit (7) zusammen die Gansschen Ausdrücke, die wir in der von Isnardi gebrauchten Form geben

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} = C + \frac{A}{T} \Phi(\tau); \; \tau = \frac{T}{B} \sqrt{1 - d\varrho} \qquad (8)$$
$$\Phi(\tau) = \tau \, \Psi(\tau)$$

Die Konstanten A, B, C und d ersetzen folgende Ausdrücke

$$A = \frac{16\sqrt{\pi} N^2 \mu^2}{9 RM}; \quad B = \frac{4 N^2 \mu^2}{3R} \sqrt{\frac{\pi}{s^3 NM}};$$
$$C = \frac{4\pi N \cdot g}{3M}; \quad d = \frac{8}{3\pi} \left(\frac{BC}{A}\right)^2,$$

$R = k \cdot N$ ist die Gaskonstante.

Die Konstante C wird aus der Optik übernommen. Bei den großen Schwingungszahlen im optischen Gebiet können die Moleküle mit ihren permanenten Momenten sich nicht mehr einstellen; wir haben es nur noch mit den Verschiebungselektronen, der Polarisierbarkeit des Moleküls zu tun. Demnach ist die Größe C, bei Debye b, im eigentlichen Sinne das optische Glied. Um C zu bestimmen wird angenommen, daß die Refraktion mit Hilfe einer einzigen ultravioletten Eigenfrequenz dargestellt werden kann. Das ergibt für C die Darstellung

$$C = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\varrho} \left(1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}\right), \qquad (9)$$

λ ist dabei die Wellenlänge des Brechungsindex n, λ_0 die ultraviolette Eigenschwingung. Nun haben aber gerade die Dipolflüssigkeiten im Ultraroten Absorptionsbanden. Dieser Einfluß wird indessen bei der angegebenen Berechnung von C gar nicht berücksichtigt, so daß der Zahlenwert vermutlich relativ wenig genau sein dürfte. Wie diese Ungenauigkeit sich in der Berechnung des Momentes stark auswirken kann, werden wir später noch sehen.

Die Konstanten A und B werden nun durch sukzessive Approximation bestimmt, indem der

Verlauf der Temperaturfunktion $\frac{\varepsilon_{exp}-1}{\varepsilon_{exp}+2}\frac{1}{\varrho_{exp}}-C$ in Einklang mit dem Verlauf der theoretischen Funktion $\frac{A}{T}\Phi\left(\frac{B}{T}\sqrt{\frac{1-d\cdot\varrho}{\varrho}}\right)$ gebracht wird; daraufhin wird aus den Konstanten A und B das elektrische Moment μ und der Molekulardurchmesser s ermittelt. Die Größenordnung der so gefundenen Werte ist vernünftig.

Ohne auf die Grundlagen der Gansschen Theorie einzugehen, möchten wir nur noch daran erinnern, daß in keiner Weise die Assoziation berücksichtigt wurde, daß also auch im Gansschen Sinne A und B für assoziierende Flüssigkeiten ihre Konstanz einbüßen. Trotzdem hat Isnardi das Verfahren angewandt auf Äthyl- und Methylalkohol, was dann auch in der zitierten Arbeit zu dem Fehlschluß führte, daß diese beiden typisch polaren Verbindungen keine permanente Momente besitzen sollten.

Nun hat Smyth (1a) die Gansschen Formeln auf andere Weise ausgewertet, die ihm gestattet, auch für assoziierende Flüssigkeiten zu einem eventuellen annehmbaren Resultat zu gelangen. Die Beziehung (8) läßt sich schreiben in der Form

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{\varrho}=C+\frac{4}{3}\sqrt{\frac{s^3N}{M\varrho}-\frac{3C^2}{2\pi}}\cdot\Psi(\tau), \quad (10)$$

wobei sich aus $\tau=\frac{B}{T}\sqrt{\frac{1-d\cdot\varrho}{\varrho}}$ ergibt

$$\mu=\sqrt{\frac{3RT}{4N\tau}\sqrt{\frac{s^3M}{\pi N\varrho}-\frac{3M^2C^2}{2\pi^2N^2}}}. \quad (11)$$

Zunächst wird C wiederum auf optischem Weg bestimmt. Der Molekulardurchmesser s wird nun aber ebenfalls separat berechnet und zwar aus der Größe b der van der Waalsschen Beziehung oder aus der Viskosität. Dann wird die bei einer bestimmten Temperatur gemessene Dielektrizitätskonstante mit der zugehörigen Dichte samt dem gefundenen Werte von C und s und den übrigen Größen in (10) eingesetzt und so der Wert der Funktion $\Psi(\tau)$ ermittelt. Aus der graphischen Darstellung der Funktion wird nun das zugehörige Argument τ bestimmt und mit Hilfe von (11) das elektrische Moment μ erhalten.

Für nichtassoziierende Flüssigkeiten genügte also völlig, was von Smyth geziemend hervorgehoben wird, die Kenntnis der Dielektrizitätskonstante bei einer einzigen Temperatur, sofern man nicht nur einer einzigen Messung von ε und ϱ genügend Vertrauen schenkt und sich auf den Boden der Gansschen Theorie stellt, sondern außerdem optische Polarisation und Molekülduchmesser unabhängigen Betrachtungen über den Brechungsexponent, bzw. die Viskosität entnimmt. Diesem Verfahren würde an Hand der Debyeschen Formel eine Methode entsprechen, wobei zunächst von $\frac{\varepsilon_{exp}-1}{\varepsilon_{exp}+2}\frac{1}{\varrho}$ der optisch ermittelte Wert b subtrahiert und dann das Moment μ nachträglich aus $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{\varrho}-b=A'$ zu $\mu=\sqrt{\frac{9kMT\cdot A'}{4\pi N}}$ berechnet wird.

So gelingt Smyth die Berechnung des elektrischen Momentes für eine Großzahl von Flüssigkeiten. Für die wenigen Fälle, in denen die Dielektrizitätskonstante einer nichtassoziierenden Flüssigkeit als Funktion der Temperatur bekannt ist, rechnet Smyth zu den verschiedenen Temperaturen das entsprechende Moment μ aus, welches sich nun als absolut konstante Größe erweisen sollte. Bei einigen Flüssigkeiten zeigt sich tatsächlich eine solche Konstanz aber nur in bestimmten Rahmen und kann durchaus nicht als Stütze der Theorie gelten. Meistens haben wir ein leichtes Anwachsen des berechneten μ-Wertes, ein starkes Wachsen dagegen bei assoziierenden Flüssigkeiten. Durch die Ermangelung der vollständigen Freiheit der Moleküle könnte die Assoziation eben ein zu kleines berechnetes Moment ergeben, welches sich mit dem Ansteigen der Temperatur, also mit dem Abnehmen des Assoziationsgrades, immer mehr dem wahren Wert nähern wird. So sollte also gerade das Verhalten des berechneten Momentes Aufschluß geben können über den Assoziationsgrad. Für diese Flüssigkeiten gibt es auch nach Smyth nichts anderes als die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten des Dampfes bei genügend hoher Temperatur, aus welcher dann die Ganssche Beziehung, die hier von der Debyeschen nicht verschieden ist, den wahren Wert des Momentes liefert. Smyth findet z. B. für Wasserdampf $\mu=1{,}98\cdot10^{-18}$, Jona (7) hingegen $1{,}87\cdot10^{-18}$. Die Differenz wird davon herrühren, daß Jona seinen Wert rein aus dem thermischen Verhalten der Dielektrizitätskonstanten folgert, während Smyth entsprechend seiner Methode zu verschiedenen Temperaturen (jene, für welche Jona die Dielektrizitätskonstante gemessen) das elektrische Moment mit dem aus der Optik übernommenen C rechnet und dann den bei der höchsten Temperatur ermittelten Wert als den genauesten bezeichnet. Es sei noch erwähnt, daß Smyth bei Dämpfen die gegenteilige Wirkung der Assoziation auf den berechneten Wert des Momentes findet,

nämlich ein Abnehmen mit steigender Temperatur.

Auf Grund der durch Graffunder (8) ausgeführten Messungen der Dielektrizitätskonstanten findet Smyth für Benzol das Moment $0{,}2 \cdot 10^{-18}$.

Bei Benzol kommt nun, wie es auch sonst häufig der Fall sein wird, die optisch ermittelte Konstante C nahe dem Werte $\frac{\varepsilon - 1 \cdot 1}{\varepsilon + 2 \varrho}$ zu liegen. Dies werden wir eben erwarten müssen bei Substanzen ohne oder mit ziemlich kleinem Dipol. Für C von Benzol erhält man 0,32185; während für $\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}\right)_{T=293}$ 0,3395 gefunden wird. Da zur Bestimmung des Arguments der Funktion $\Psi(x)$ die Differenz von $\frac{\varepsilon - 1 \cdot 1}{\varepsilon + 2 \varrho}$ und C in Frage kommt (Gleichung 10), kann ein kleiner Fehler in C stark auf den berechneten Wert des Momentes einwirken. Man bedenke nur, wie ein kleiner Fehler in C leicht einen Zeichenwechsel der Differenz verursachen könnte. Nun ist aber die Übernahme der Konstanten C aus dem optischen Gebiet, was wir bereits oben auseinandergesetzt haben, an sich schon ein Notbehelf. So werden wir dem berechneten Momente des Benzolmoleküls keine große Bedeutung beimessen können. Auf jeden Fall bietet dieses Vorgehen nicht die geringste Gewähr für die Zuverlässigkeit des berechneten Wertes.

An dieser Stelle sei auf die prinzipiellen Einwände gegen die Ganssche Theorie der Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten hingewiesen, welche von Debye im zitierten Artikel des Handbuches erhoben wurden, wo der Kombinierung der nach dem Boltzmann-Maxwellschen Verteilungsgesetze gerechneten Orientierungswahrscheinlichkeit der Dipolmoleküle mit dem Wahrscheinlichkeitsgesetz für das molekulare Feld $\mathfrak{F}_2$ die schwersten Bedenken entgegengebracht werden.

Wir möchten nun betonen, daß, wie wir festgestellt haben, der Nachweis eines elektrischen Momentes des Benzolmoleküls durchaus nicht bindend ist. Die für andere Flüssigkeiten auch mit unbestrittenem Dipolcharakter nach betrachtetem Verfahren ermittelten Werte des elektrischen Momentes entbehren jeder zuverlässigen Genauigkeit. So glauben wir auch auf eine Ausbeutung der Theorie für die Molekularstruktur, wie dies im speziellen für Kohlenwasserstoffe in der Literatur bereits geschehen (Smyth (1), Henry (4)), nicht soviel Gewicht legen zu dürfen. Übrigens ist schon von Ebert (11) darauf hingewiesen worden; er hat hauptsächlich die Anwendung dieser ermittelten Werte des elektrischen Momentes auf das Atomgerüst als viel zuweitgehend dargelegt.

Es sei erwähnt, daß Graffunder seine experimentellen Befunde an Benzol selber mittels der Gansschen Theorie auszuwerten versuchte, und zwar im Sinne Isnardis. Er fand dabei für die Konstanten A und B keine endlichen Lösungen, was er dahin deutete, daß keine permanenten Momente vorhanden.

Wir wollen nun zusehen, wie sich die Sache gestalten würde, bei einer strikten Anwendung des Debyeschen Ausdruckes auf das flüssige Benzol. Die Dielektrizitätskonstanten entnehmen wir den eben erwähnten Messungen Graffunders; für die Dichten verwenden wir die experimentellen Bestimmungen von Meyer und Mylius (9). Die graphische Darstellung von $\frac{\varepsilon_{exp} - 1 \cdot 1}{\varepsilon_{exp} + 2 \varrho}$ zeigt nach Fig. 1[1]) in bezug auf $\frac{1}{T}$ Linearität. Die numerischen Werte können aus der Tabelle 1 entnommen werden.

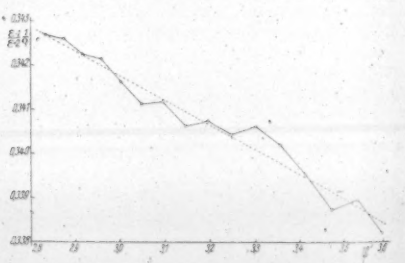


Fig. 1.

In der ersten Kolonne der Tabelle 1 ist die absolute Temperatur eingetragen; dann folgt deren reziproker Wert; hierauf kommt die Dielektrizitätskonstante, die Dichte ϱ und in der fünften Kolonne der Wert von $y_{exp} = \frac{\varepsilon_{exp} - 1 \cdot 1}{\varepsilon_{exp} + 2 \varrho}$, den wir aus den Werten der dritten und vierten Kolonne erhalten.

Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ergibt sich das lineare Gesetz $y = b + a\left(\frac{1}{T}\right)$ zu

$$y = \frac{\varepsilon - 1 \cdot 1}{\varepsilon + 2 \varrho} = 0{,}35839 - 5{,}5435 \cdot \frac{1}{T}, \quad (12)$$

mit einem mittleren Fehler in y von 0,00026.

1) Die scheinbaren großen Abweichungen kommen vom großen Maßstab für $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \frac{1}{\varrho}$.

Tabelle I.

T	$\frac{1}{T}$	ε_{exp}	ϱ	$\gamma_{exp} = \frac{\varepsilon_{exp}-1}{\varepsilon_{exp}+2}\frac{1}{\varrho}$	$\gamma_{theor} = b + a\left(\frac{1}{T}\right)$
278	$3{,}59_7 \cdot 10^{-3}$	2,302	1,1175	$0{,}3382_0$	0,33845
283	$3{,}53_1$	2,295	1,1242	$0{,}3380_6$	0,33880
288	$3{,}47_2$	2,283	1,1308	$0{,}3387_3$	0,33914
293	$3{,}41_3$	2,276	1,1379	$0{,}3395_5$	0,33947
298	$3{,}35_6$	2,268	1,1451	$0{,}3402_6$	0,33978
303	$3{,}30_9$	2,259	1,1523	$0{,}3406_2$	0,34009
308	$3{,}24_7$	2,248	1,1588	$0{,}3404_8$	0,34039
313	$3{,}19_5$	2,239	1,1658	$0{,}3407_4$	0,34068
318	$3{,}14_7$	2,228	1,1728	$0{,}3406_5$	0,34095
323	$3{,}09_6$	2,219	1,1808	$0{,}3411_7$	0,34122
328	$3{,}04_9$	2,207	1,1890	$0{,}3411_2$	0,34149
333	$3{,}00_3$	2,198	1,1971	$0{,}3416_2$	0,34174
338	$2{,}95_9$	2,190	1,2047	$0{,}3421_3$	0,34199
343	$2{,}91_5$	2,180	1,2124	$0{,}3422_5$	0,34222
348	$2{,}87_4$	2,171	1,2203	$0{,}3425_9$	0,34246
353	$2{,}83_3$	2,161	1,2282	$0{,}3426_8$	0,34268

Die Werte, die für $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{\varrho}$ aus diesem linearen Gesetze folgen, sind unter γ_{theor} in der letzten Kolonne der Tabelle I wiedergegeben. Wir sehen, der zweite Term der Beziehung (12) ist zwar klein, aber negativ; was einem imaginären Werte des Momentes entsprechen würde. Der Ausdruck kann also nicht verwendet werden, obgleich Benzol zu den nichtassoziierenden Flüssigkeiten gehört.

Bei der Unklarheit über den Wert des Faktors ν bei der Berechnung des inneren Feldes scheint es angebracht, sich die Frage vorzulegen, ob nicht vielleicht eine geeignete Wahl von ν allein ausreichen würde, den Beobachtungen gerecht zu werden. Unter Voraussetzung, daß die Polarisierbarkeit γ unabhängig ist von der Dichte, daß also

$$\mathfrak{P} = \frac{N}{M}\varrho \cdot \gamma \cdot \mathfrak{F}$$

folgern wir direkt aus der Beziehung (2)

$$\frac{\varepsilon-1}{\varrho} = 4\pi\frac{N}{M}\gamma\left[1+\frac{\nu}{4\pi}(\varepsilon-1)\right], \quad (13)$$

wobei zudem zunächst γ temperaturunempfindlich gedacht wird, d. h. Dipolfreiheit vorausgesetzt wird. Wir fordern demnach das lineare Gesetz

$$\frac{\varepsilon-1}{\varrho} = p + q(\varepsilon-1). \quad (13a)$$

Tatsächlich zeigt sich, wie wir aus Fig. 2 ersehen, befriedigende Linearität von $\frac{\varepsilon_{exp}-1}{\varrho}$ in bezug auf $\varepsilon-1$; Tabelle II gibt die zugehörigen numerischen Werte. (Man könnte versuchen die Beziehung (13a) auch auf eine Dipolsubstanz anzuwenden, worauf wir später noch eingehen.)

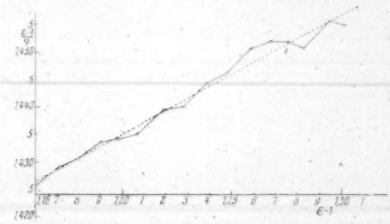


Fig. 2.

Tabelle II.

T	$\varepsilon_{exp}-1$	$\frac{\varepsilon_{exp}-1}{\varrho}$	$\left(\frac{\varepsilon-1}{\varrho}\right)_{theor} = p + q(\varepsilon-1)$
278	1,302	$1{,}455_0$	1,4572
283	1,295	$1{,}455_8$	1,4557
288	1,283	$1{,}450_3$	1,4531
293	1,276	$1{,}452_0$	1,4516
298	1,268	$1{,}452_0$	1,4498
303	1,259	$1{,}450_7$	1,4479
308	1,248	$1{,}446_2$	1,4455
313	1,239	$1{,}444_1$	1,4435
318	1,228	$1{,}440_1$	1,4411
323	1,219	$1{,}439_1$	1,4392
328	1,207	$1{,}435_1$	1,4366
333	1,198	$1{,}434_1$	1,4346
338	1,190	$1{,}433_6$	1,4329
343	1,180	$1{,}430_8$	1,4307
348	1,171	$1{,}429_0$	1,4288
353	1,161	$1{,}425_3$	1,4266

In der dritten Kolonne der Tabelle II sind die Werte von $\frac{\varepsilon-1}{\varrho}$, wie sie aus $\varepsilon_{exp}-1$ und der Dichte ϱ der Tabelle I resultieren, wiedergegeben. Hierauf sind mit der Methode der

kleinsten Quadrate die Konstanten p und q bestimmt worden, wobei sich ergab

$$\left(\frac{\varepsilon-1}{\varrho}\right)_{\text{theor}} = 1{,}17470 + 0{,}2170\,(\varepsilon-1) \quad (14)$$

mit einem mittleren Fehler in $\frac{\varepsilon-1}{\varrho}$ von 0,0014. In der Kolonne 4 der Tabelle II sind die Werte von $\frac{\varepsilon-1}{\varrho}$, wie sie sich aus der Beziehung (14) ergaben, eingetragen.

Die zugehörige Konstante ν des inneren Feldes läßt sich nach (13) und (13a) berechnen aus $\nu = \frac{q}{p} \cdot 4\pi$, wofür im vorliegendem Falle $\nu = \frac{4\pi}{5{,}4142}$ resultiert. Wir hätten also für ν einen kleineren Wert als $\frac{4\pi}{3}$ zu setzen. Wenn wir also für ν diesen gefundenen Wert setzen, könnten wir mit der aus (13) folgenden Beziehung

$$\frac{\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+\frac{4\pi-\nu}{\nu}}\cdot\frac{1}{\varrho}}{} = \nu\,\frac{N}{M}\cdot\gamma = \text{const} \quad (15)$$

den Beobachtungen am Benzol vollständig gerecht werden, dabei wäre Dipolfreiheit angenommen.

Da die experimentellen Befunde an sich beide betrachteten Werte von ν zulassen, sehen wir uns veranlaßt, unsere Betrachtungen in dieser Hinsicht noch zu erweitern. Wir wollen nun in dem Ausdruck (13) für die Polarisierbarkeit γ des Moleküls setzen

$$\gamma = \gamma_1 + \frac{\gamma_2}{T},$$

indem wir also γ als temperaturempfindlich betrachten, d. h. den Dipolcharakter einer Substanz mit einbeziehen. Dann läßt sich dieser erweiterte Ausdruck (13) schreiben in der Form

$$\frac{\varepsilon-1}{1+c\,(\varepsilon-1)}\cdot\frac{1}{\varrho} = 4\pi\,\frac{N}{M}\left(\gamma_1+\frac{\gamma_2}{T}\right), \quad (16)$$

wobei wir für $\frac{\nu}{4\pi}$ zur Abkürzung c gesetzt haben. Für $\nu = \frac{4\pi}{3}$ $\left(\text{bzw. } \frac{4\pi}{5{,}4142}\right)$ entspricht demnach $c = \frac{1}{3}$ $\left(\text{bzw. } \frac{1}{5{,}4142}\right)$; so wird die allgemeine Beziehung (14) für $c = \frac{1}{3}$ schlechthin in den Debyeschen Ausdruck (4) übergehen, was auch ohne weiteres ersichtlich ist. Für $c = \frac{1}{5{,}4142}$ folgt für Benzol (Gleichung (15)) Konstanz der linken Seite, was dann $\gamma_2 = 0$ verlangen würde und eben in Einklang mit den gemachten Forderungen steht.

Der Ausdruck (16) bedingt das lineare Gesetz

$$\frac{\varepsilon-1}{1+c\,(\varepsilon-1)}\cdot\frac{1}{\varrho} = A + B\left(\frac{1}{T}\right), \quad (16a)$$

worin eben A und B Konstante bedeuten.

Wir wären nun geneigt, jenem c oder also jener Konstanten ν des inneren Feldes den Vorzug zu geben, die uns aus den experimentellen Werten beste Linearität für den Ausdruck (16) ergeben würde. Wir müßten also, da wir für Dipolfreiheit des Benzols eintreten, erwarten, daß für $c = \frac{1}{5{,}4142}$ die dabei erhaltene Horizontale

$$\frac{\frac{\varepsilon-1}{1+\frac{\varepsilon-1}{5{,}4142}}\cdot\frac{1}{\varrho}}{} = A = \text{const}$$

am besten den Beobachtungen gerecht wird. Wir werden aber bald sehen, daß die experimentellen Befunde viel zu ungenau sind, um in dieser Frage irgendwelchen Entscheid zu geben.

Im folgenden sei unter y der Ausdruck

$$\frac{\varepsilon-1}{1+c\,(\varepsilon-1)}\cdot\frac{1}{\varrho}$$

verstanden, wobei wir unter y_{exp} jenen Wert verstehen, den wir durch Einsetzen von ε_{exp} erhalten und unter y_{theoret} jenen, der sich aus dem ermittelten linearen Gesetze $y = A + B\left(\frac{1}{T}\right)$ ergibt. Wir werden der angedeuteten Sache am besten beikommen, indem wir zusehen, wie sich der Verlauf von y_{exp} als Funktion von $\frac{1}{T}$ für einige bestimmte Werte von c gestaltet. So z. B. für c gleich 0, $\frac{1}{10}$ $\frac{1}{5{,}4142}$, $\frac{1}{3}$ und 1. Hierauf werden wir versuchen, in jedem einzelnen Falle den Verlauf dieser Funktion zu ersetzen durch eine gerade Linie. Für $c = \frac{1}{3}$ und $\frac{1}{5{,}4142}$ ist die Hauptarbeit bereits getan und zwar in strenger Weise; für die übrigen Fälle bedienen wir uns einer graphischen Methode, welche für unsere Zwecke vollkommen genügt. Auf diese Weise ergibt sich der Wert für y_{theoret}, welcher dann direkt mit y_{exp} verglichen werden kann

und woraus sich der mittlere Fehler f, d. h. die mittlere Abweichung von der Linearität

$$\left[f = \sqrt{\frac{(y_{exp} - y_{theoret})^2}{n - 1}}\right]$$

und hierauf der mittlere relative Fehler $F = \frac{f}{y}$ kurzerhand berechnen läßt. Um nun direkt einen Vergleich mit dem Experiment zu ermöglichen, ermitteln wir bei jeder diesbezüglichen Temperatur aus $y_{theoret}$ und aus der Dichte ϱ (welche um eine volle Stelle genauer bekannt ist) den zugehörigen Wert von ε, den wir entsprechend als $\varepsilon_{theoret}$ bezeichnen.

Die nun folgenden Tabellen mögen im obigen Sinne verstanden werden, dabei führen wir in allen Tabellen den Wert von ε_{exp} an, um einen direkten Vergleich mit $\varepsilon_{theoret}$ zu ermöglichen, lassen aber die Temperatur T und ihren reziproken Wert weg, welche beide aus ε_{exp} vermittelst der Tabelle I abgelesen werden könnten. Im weiteren bedeute f_ε den mittleren Fehler in ε, d. h. die mittlere Abweichung des theoretischen Wertes von ε vom experimentellen. Da für das elektrische Moment die Konstante B maßgebend ist, ist diese Größe ebenfalls den Tabellen zugefügt.

1. $c = 0$ $\left(v = 0,\ y = \frac{\varepsilon - 1}{\varrho}\right.$; das Feld $\mathfrak{F}$, das am Molekül angreift, direkt gleichgesetzt dem äußeren Feld $\mathfrak{E}$, $y_{exp} = \frac{\varepsilon_{exp} - 1}{\varrho}$, wie in Tabelle II; $y_{theoret}$ aber als $A + B \cdot \frac{1}{T}$.)

Tabelle III.

ε_{exp}	y_{exp}	$y_{theoret}$	$\varepsilon_{theoret}$
2,302	1,455$_0$	1,4603	2,3068
2,295	1,455$_8$	1,4575	2,2965
2,283	1,450$_8$	1,4547	2,2864
2,276	1,452$_0$	1,4523	2,2763
2,268	1,452$_0$	1,4498	2,2661
2,259	1,450$_7$	1,4473	2,2560
2,248	1,446$_2$	1,4450	2,2470
2,239	1,444$_1$	1,4427	2,2375
2,228	1,440$_1$	1,4404	2,2282
2,219	1,439$_1$	1,4382	2,2180
2,207	1,435$_1$	1,4361	2,2078
2,198	1,434$_1$	1,4339	2,1978
2,190	1,433$_6$	1,4321	2,1888
2,180	1,430$_6$	1,4301	2,1796
2,171	1,429$_3$	1,4282	2,1704
2,161	1,425$_9$	1,4263	2,1613

$B = 44,50$, $f = 2,2 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{2,2 \cdot 10^{-3}}{1,443} = 1,52 \cdot 10^{-3}$,
$f_\varepsilon = 1,94 \cdot 10^{-3}$.

2. $c = \frac{1}{10}$.

Tabelle IV.

ε_{exp}	y_{exp}	$y_{theoret}$	$\varepsilon_{theoret}$
2,302	1,287	1,2906	2,3057
2,295	1,289	1,2895	2,2957
2,283	1,286	1,2885	2,2860
2,276	1,288	1,2875	2,2758
2,268	1,289	1,2867	2,2659
2,259	1,288	1,2858	2,2560
2,248	1,286	1,2849	2,2471
2,239	1,285	1,2840	2,2377
2,228	1,283	1,2833	2,2287
2,219	1,283	1,2825	2,2185
2,207	1,281	1,2818	2,2083
2,198	1 281	1,2811	2,1984
2,190	1,281	1,2804	2,1892
2,180	1,280	1,2798	2,1802
2,171	1,279	1,2791	2,1709
2,161	1,278	1,2784	2,1618

$B = 16,00$, $f = 1,49 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{1,49 \cdot 10^{-3}}{1,285} = 1,16 \cdot 10^{-3}$,
$f_\varepsilon = 1,69 \cdot 10^{-3}$.

3. $c = \frac{1}{5,4142}$ ($y_{theoret}$ ist in diesem Falle gleich der Konstanten A, also gleich dem konstanten Werte 1,17470.)

Tabelle V.

ε_{exp}	y_{exp}	$y_{theoret}$	$\varepsilon_{theoret}$
2,302	1,173		2,3044
2,295	1,175		2,2948
2,283	1,173		2,2855
2,276	1,175		2,2756
2,268	1,176		2,2657
2,259	1,177		2,2559
2,248	1,175		2,2473
2,239	1,175		2,2381
2,228	1,174	1,1747	2,2290
2,219	1,175		2,2188
2,207	1,174		2 2085
2,198	1,174		2,1985
2,190	1,175		2,1893
2,180	1,175		2,1801
2,171	1,175		2,1708
2,161	1,174		2,1617

$B = 0$, $f = 1,0_1 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{1,01 \cdot 10^{-3}}{1,175} = 0,86 \cdot 10^{-3}$,
$f_\varepsilon = 1,48 \cdot 10^{-3}$.

4. $c = \frac{1}{3}$ (Da y_{exp} und $y_{theoret}$ gleich dem dreifachen Werte von y_{exp} bzw. $y_{theoret}$ der Tabelle I erscheint, wollen wir von einer Aufzählung der y-Werte Umgang nehmen. Die Konstante B und der mittlere Fehler f ergeben sich ebenfalls als dreifache Werte,

wobei aber wegen der Vertauschung der Buchstaben $B = 3a$ erscheint.)

Tabelle VI.

ε_{exp}	$\varepsilon_{theoret}$
2,302	2,3033
2,295	2,2941
2,283	2,2852
2,276	2,2755
2,268	2,2658
2,259	2,2562
2,248	2,2477
2,239	2,2387
2,228	2,2296
2,219	2,2192
2,207	2,2088
2,198	2,1986
2,190	2,1892
2,180	2,1798
2,171	2,1703
2,161	2,1609

$B = -16{,}63$, $f = 0{,}78 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{0{,}78 \cdot 10^{-3}}{1{,}022} = 0{,}76 \cdot 10^{-3}$,

$f_\varepsilon = 1{,}36 \cdot 10^{-3}$.

5. $c = 1$ ($\nu = 4\pi$; das Feld $\mathfrak{F}$, das am Molekül angreift, gleichgesetzt der dielektrischen Verschiebung.)

Tabelle VII.

ε_{exp}	y_{exp}	$y_{theoret}$	$\varepsilon_{theoret}$
2,302	0,6121	0,63129	2,2984
2,295	0,6343	0,63352	2,2911
2,283	0,6355	0,63582	2,2845
2,276	0,6380	0,63784	2,2755
2,268	0,6402	0,63999	2,2670
2,259	0,6422	0,64197	2,2579
2,248	0,6433	0,64387	2,2504
2,239	0,6451	0,64574	2,2417
2,228	0,6464	0,64752	1,2327
2,219	0,6487	0,64934	2,2218
2,207	0,6502	0,65104	2,2102
2,198	0,6525	0,65272	2,1990
2,190	0,6546	0,65432	2,1888
2,180	0,6562	0,65594	2,1788
2,171	0,6582	0,65742	2,1680
2,161	0,6598	0,65899	2,1577

$B = -36{,}26$, $f = 0{,}635 \cdot 10^{-3}$, $F = \frac{0{,}635 \cdot 10^{-3}}{0{,}645} = 0{,}98 \cdot 10^{-3}$,

$f_\varepsilon = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$.

Vergleichen wir die verschiedenen relativen Fehler F untereinander, so sehen wir zunächst, daß für $c = \frac{1}{3}$ wohl die beste Linearität von y_{exp} in bezug auf $\frac{1}{T}$ erreicht wird, also gerade für den Debyeschen Ausdruck; der Verlauf würde aber ein imaginäres Moment verlangen. Ein nicht wesentlich geringerer Grad der Linearität ergäbe zwar $c = \frac{1}{5{,}4142}$, um aber über die Größe des Fehlers etwas Bestimmtes aussagen zu können, haben wir unser Augenmerk auf f_ε zu richten. Im großen und ganzen stimmen in allen Fällen die theoretischen Werte von ε mit den experimentellen überein, mit Ausnahme des letzten vielleicht; dabei erhalten wir wiederum den kleinsten Fehler f_ε für $c = \frac{1}{3}$ mit $1{,}36 \cdot 10^{-3}$; hierauf folgt $c = \frac{1}{5{,}4142}$ mit $1{,}48 \cdot 10^{-3}$.

Nun aber wird bestimmend sein, welche Genauigkeit die experimentellen Werte aufweisen. In der zitierten Arbeit schreibt Graffunder eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten von $5 \cdot 10^{-3}$ war meßbar; wir werden demnach und wie es sich auch sonst aus dem Verlauf von ε ungefähr ergeben würde, einen mittleren experimentellen Fehler von $2 \cdot 10^{-3}$ festsetzen können, jedenfalls keinen kleineren. Dies würde für uns nun heißen, daß für alle Werte von c mit Ausnahme des letzteren, der Verlauf von y_{exp} durch eine gerade Linie dargestellt werden darf, daß also die experimentellen Ergebnisse einen ganzen Bereich von c-Werten und entsprechend auch von Konstanten ν des inneren Feldes zulassen. Wir dürfen also in dieser Hinsicht in keiner Weise etwas Bestimmendes aussagen.

Genau so verhält es sich mit der Berechnung des elektrischen Momentes; denn mit c werden auch verschiedene Werte von B zulässig und damit auch für γ_2 (Gleichung (16)). Dabei würden, da γ_2 bestimmend ist für das Quadrat des elektrischen Momentes, für $c < \frac{1}{5{,}4142}$ reelle Werte von μ resultieren, für $c > \frac{1}{5{,}4142}$ (wie eben für den Fall $\frac{1}{3}$), imaginäre, entsprechend dem Vorzeichen der Konstanten B. Für $c = \frac{1}{5{,}4142}$ erhalten wir, wie wir das ja in obiger Betrachtung zurecht gelegt haben, $\mu = 0$. Wollten wir uns noch ein Bild machen über die zahlenmäßige Größe der resultierenden reellen Momente, so könnten wir unter Zugrundelegung der Debyeschen Berechnung des mittleren Momentes $\bar{m}$ eines Moleküls festsetzen

$$B = 4\pi \frac{N}{M} \cdot \frac{\mu^2}{3k},$$

woraus sich für die betrachteten Fälle z. B. ergeben würde:

für $c = 0$, $\mu = 0{,}43 \cdot 10^{-18}$,

„ $c = 1/10$, $\mu = 0{,}26 \cdot 10^{-18}$,

„ $c = \frac{1}{5{,}4142}$, $\mu = 0$.

Wesentlich ist nun die Tatsache, daß aus den angeführten experimentellen Befunden an flüssigem Benzol in keiner Weise Rückschlüsse auf das elektrische Moment des Moleküls gezogen werden dürfen. Zudem besteht durchaus keine Hoffnung, wie das leicht an Hand der verwendeten Methode einzusehen ist, auf eine wesentlich genauere experimentelle Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten; so werden wir vollends auf ein solches Vorgehen verzichten müssen. Diese Sachlage ist in unserer Betrachtung sehr klar zum Ausdruck gekommen und läßt sich ohne weiteres auf andere Flüssigkeiten übertragen, wobei in jeder Weise Flüssigkeiten mit starkem Dipolcharakter mit eingeschlossen sind. Rückschlüsse aus dem thermischen Verhalten der Dielektrizitätskonstanten einer Flüssigkeit auf das elektrische Moment sind nicht zulässig. Wir sind demnach angewiesen, auf Messungen an Dampf oder an Lösungen in geringer Konzentration.

Nach unseren Darlegungen dürfen wir aus dem dielektrischen Verhalten des Benzols die symmetrische Gestalt des Moleküls nicht absprechen, wie dies unter anderem auch den Untersuchungen von Lertes (10) über den Dipolrotationseffekt entspricht. Allerdings ist bei Lertes ein Moment von der Größe $0{,}1 \cdot 10^{-18}$ die äußerste Grenze des experimentellen Nachweises.

Zusammenfassend können wir demnach sagen:

1. Die einfache Debyesche Dipoltheorie mit dem Lorentz-Lorenzschen Faktor $\nu = \frac{4\pi}{3}$ gekoppelt, liefert auf das flüssige Benzol angewandt, ein imaginäres Moment.

2. Die Ganssche Erweiterung ergibt nach der Interpretation Graffunders kein Moment, nach der Interpretation von Smyth ein Moment $\mu = 0{,}2 \cdot 10^{-18}$. An der Art und Weise der Berechnung wird Kritik geübt.

3. Es wird gezeigt, daß Rückschlüsse auf das elektrische Moment aus dem thermischen Verhalten der Dielektrizitätskonstanten einer Flüssigkeit nicht gemacht werden dürfen, wegen der nicht hinreichenden experimentellen Genauigkeit, und daß dementsprechend der experimentelle Verlauf z. B. sehr gut dargestellt werden könnte durch die Annahme, daß kein Moment vorhanden ist, aber die Konstante des inneren Feldes einen andern als den Lorentz-Lorenzschen Wert hat, daß aber ebenso nicht von einer Unzulänglichkeit des einfachen Debyeschen Ausdrucks gesprochen werden darf.

4. Nach alledem dürfen wir dem Benzol die molekulare Symmetrie nicht in Abrede stellen.

Diese Arbeit wurde im Physikalischen Institut der E.T.H. in Zürich ausgeführt. Herrn Prof. Debye danke ich für vielerlei Anregung.

Literaturangaben.

1) Charles P. Smyth, The Journal of the American Chemical Society **46**, II, 215, 1923.
1a) Phil. Mag. **45**, 849, 1923.
2) Hans Weigt, Physik. Zeitschr. **22**, 643, 1921.
3) C. T. Zahn, Phys. Review **24**, 400, 1924.
4) Victor Henri, Publication de la Société de Chimie phys. XII, 1925.
5) R. Gans u. H. Isnardi, Physik. Zeitschr. **22**, 200, 1921; H. Isnardi, Zeitschr. f. Phys. **9**, 153, 1922.
6) R. Gans, Ann. d. Phys. **64**, 481, 1921; im Zusammenhang mit einer früheren Arbeit über den Paramagnetismus. Ann. d. Phys. **50**, 163, 1916.
7) Mario Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.
8) W. Graffunder, Ann. d. Phys. **70**, 225, 1923.
9) Julius Meyer u. Bruno Mylius, Zeitschr. f. phys. Chem. **95**, 349, 1920.
10) Peter Lertes, Zeitschr. f. Phys. **6**, 56, 1921.
11) Ludwig Ebert, Zeitschr. f. phys. Chem. **114**, 430, 1925.

Zusatz bei der Korrektur:

Die analoge Betrachtung haben wir inzwischen durchgeführt an den Dipolflüssigkeiten Äthyläther und Äthylalkohol, wovon letzterer stark assoziierend ist. Was wir bei Flüssigkeiten erwarten können, sofern die Dichte sich in erster Näherung darstellen läßt als $\varrho = \varrho_0 + \frac{\varrho_1}{T}$, hat sich bei beiden Substanzen bestätigt, nämlich, daß der Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{1 + c(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{1}{\varrho}$ für einen ganzen Bereich von c-Werten befriedigende Linearität aufweist in bezug auf $\frac{1}{T}$.

Für $c = 1/3$ wird in beiden Fällen sehr gute Linearität erhalten, wie dies z. B. aus Fig. 4 und 5 des zitierten Artikels von Debye im Handbuch für Radiologie ohne weiteres ersichtlich ist; nur wird die Konstante B, welche für das Quadrat des elektrischen Momentes maßgebend ist, bei Äther positiv, bei Alkohol aber negativ. Zu diesem sei gleich bemerkt, daß von einer Zuverlässigkeit des aus der erwähnten positiven Konstanten B berechneten Momentes des Äthyläthers nicht die Rede sein kann.

Für beide Substanzen können wir je einen Wert c_0 so bestimmen, daß der Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{1 + c(\varepsilon - 1)} \cdot \frac{1}{\varrho}$ als konstant erscheinen würde. Wir haben dabei wie bei Benzol nach Gleichung (13) vorzugehen und tatsächlich erhalten wir gute Linearität von $\frac{\varepsilon - 1}{\varrho}$ in bezug

auf $\varepsilon - 1$. (Die experimentellen Daten nach den gleichen Beobachtungen wie im zitierten Artikel von Debye.) Der daraus folgende Wert der Konstanten $c_0 = \frac{q}{p}$ würde also den experimentellen Werten genügen und dabei Dipolfreiheit bedingen, was natürlich für die beiden Substanzen unmöglich zutreffen könnte. Wir erhalten so z. B. für Äthyläther ca. $c_0 = \frac{1}{1{,}6}$ und für Äthylalkohol ca. $c_0 = \frac{1}{7{,}6}$. Um diesen Wert von c_0 kämen dann die übrigen vom Experiment zugelassenen Werte zu liegen, diejenigen der einen Seite ergäben ein positives, die der andern ein negatives B. $c = 1/3$ kommt für die beiden Flüssigkeiten zu verschiedenen Seiten von c_0 zu liegen, beim Äther liefert $c = 1/3$ bekanntlich ein positives, beim Alkohol ein negatives B.

Es bestätigt sich somit wiederum, daß zuverlässige Schlüsse auf den Wert des Momentes nur aus dem thermischen Verhalten von Dämpfen gezogen werden können. Die Existenz eines Dipols kann allerdings auch bei Flüssigkeiten als sichergestellt gelten, falls anomale (Drudesche) Dispersion für elektrische Wellen vorhanden ist. (Siehe Handbuch l. c. p. 643 ff.)

Zürich, 6. Januar 1926.

(Eingegangen 6. Januar 1926.)

Röntgenometrische Untersuchungen an hochpolymeren organischen Substanzen zum Zwecke einer Abgrenzung des Molekulargewichts derselben.

Von E. Ott.

(Mit Tafel I und II.)

Die vorliegende Arbeit[1]) wurde unternommen, um mit Hilfe der röntgenometrischen Methoden die Frage nach der Molekülgröße der sogenannten hochpolymeren Stoffe, einer Lösung näher zu bringen. Es wurden vorläufig besonders die zuckerunähnlichen polymeren Kohlenhydrate, wie Amylosen, Stärke, Inulin, Zellulose und Lichenin, untersucht[2]).

Bekanntlich hat die frühere chemische Forschung den erwähnten Stoffen eine sehr verwickelte Konstitution zugeschrieben. Nach diesen Anschauungen denkt man sich das große Molekül durch Verkettung eines relativ einfachen Grundtypes (in vorliegendem Fall der Gruppe $C_6H_{10}O_5$) aufgebaut. Die Anzahl solcher verketteten Gruppen stellt den Polymerisationsgrad dar, den man stets als sehr hoch betrachtete. Die Resultate waren aber nicht genau reproduzierbar und stark voneinander abweichend. Beispielsweise wurden für Stärke folgende Molekulargewichte gefunden: von Brown und Morris[1]) 4860, von Lintner und Düll[2]) 17496, Rodewald[3]) 24080 bis 103300 und Syniewsky[4]) 5832. Diese Werte wurden gefunden aus Molekulargewichtsbestimmungen nach den osmotischen Methoden. Später hat man erkannt, daß diese Stoffe in Lösung von typisch kolloidaler Natur sind. Wirkliche Molekulargewichtsbestimmungen sind also auf Grund solcher Messungen ziemlich aussichtslos.

Erst in neuerer Zeit hat die chemische Forschung diese Tatsache konsequent berücksichtigt und besonderes Augenmerk auf Vorgänge verwendet, die ein relativ kleines Molekül erwarten lassen[5]).

Die Kristallanalyse mit Röntgenstrahlen liefert nun ein Mittel, um den Polymerisationsgrad festzustellen. Prinzipiell ist es bei kristallinen Substanzen möglich, mit der Röntgenanalyse das Elementarparallelepiped des Kristalles zu bestimmen. Damit ist ein Raumteil gefunden, der in chemischer und physikalischer Hinsicht die gesamte Anisotropie enthält. Es ist also klar, daß bei einer bestimmten stöchiometrischen Verbindung die dem Elementarraum angehörenden Atome ein Ein- oder Vielfaches der chemischen Formel ergeben müssen; oder mit anderen Worten: Es muß mindestens ein Molekül im Elementarraum vorhanden sein[6]). Der Kristall selbst wird durch Aneinanderreihen der unter sich gleichwertigen Elementarparallelepipede aufgebaut.

Man sieht somit, daß es wohl einen Sinn hat, die Untersuchung am Kristall zur Molekülbestimmung zu verwenden. Dagegen ist zu bedenken, daß der Kristall in einem Lösungsmittel nicht bis auf diese Elementarteile oder noch weiter zu zerfallen braucht, sondern daß ein solcher Zerfall weitgehender Variationen fähig ist. Derartige Zerteilungen lassen nicht immer

1) Teilweise vorgetragen in der Sitzung der Schweiz. Physik. Gesellschaft vom 2. Mai 1925 in Zürich. Kurzer Auszug in: Archives des sciences physiques et naturelles 5me periode, Vol. 7, 1925, Seite 226.

2) Weitere Stoffe sind in Bearbeitung; die Resultate werden demnächst erscheinen.

1) Ann. d. Chem. **231**, 125, 1886, B. **24**, Ref. 723, 1891.

2) Tollens Handbuch der Kohlenhydrate, Seite 497.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 593, 1900.

4) Ann. d. Chem. **324**, 212, 260, 1902, **309**, 253, 1900.

5) Vgl. P. Karrer, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, 1925 (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Zsigmondy).

6) Vgl. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, 1. Aufl. S. 427.

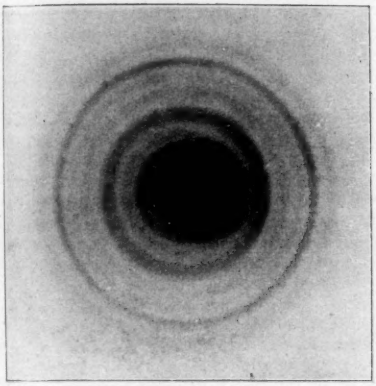


Fig. 1.

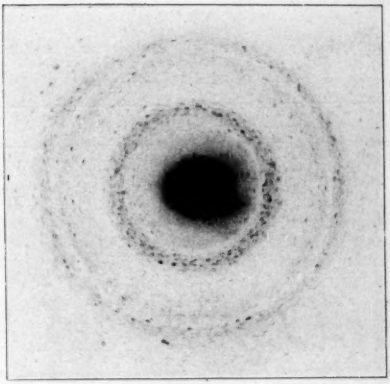


Fig. 2.

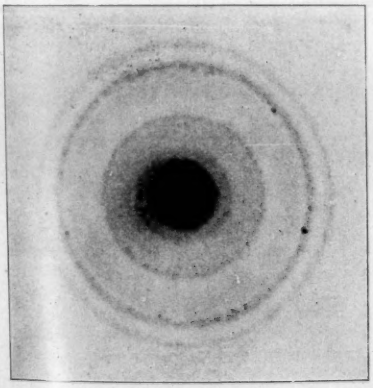


Fig. 3.

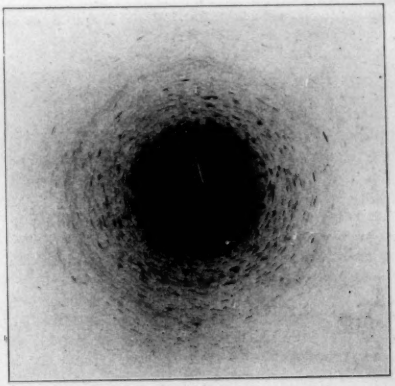


Fig. 4.

ohne weiteres Schlüsse auf die konstitutionellen Elementarteile zu. Einwandfrei steht dagegen fest, daß das Molekül, für das ein gewisses Strukturbild zutreffend ist, mindestens einmal im Elementarraum vorhanden sein muß.

Wenn man nun bei bekanntem Elementarraum weiß, welchen Raum eine bestimmte Atomgruppe (in vorliegendem Fall die Gruppe $(C_6H_{10}O_5)$) im Kristall mindestens einnehmen muß, so ist es möglich eine obere Grenze für den Polymerisationsgrad anzugeben.

Nun hat aber nach Bragg[1]) im Kristall ein Atom immer ziemlich genau denselben Durchmesser, gleichgültig von welchen Atomen es umgeben ist. Die Größe dieses Durchmessers ist charakteristisch für die Atomart. Man kann sich somit die Atome durch Kugeln von bestimmtem Radius ersetzt denken; die dichteste Packung dieser Kugeln liefert den Kristall. Die erwähnten Atomradien haben für die hier interessierenden Atome folgende Werte: für Kohlenstoff $r = 0{,}77$ Å, für Wasserstoff $r = 0{,}73$ Å und für Sauerstoff $r = 0{,}65$ Å.

Daraus ergibt sich das Volumen, in welchem die Gruppe $C_6H_{10}O_5$ gerade noch Platz findet, folgendermaßen:

Der Kubus, der von einem Atom vom Radius r benötigt wird, ist $(2r)^3 = 8r^3$. Also ergibt sich das Totalvolumen der $C_6H_{10}O_5$-Gruppe ungefähr zu

Volumen der $6\,C$-Atome $= V_C = 48 r_C^3 = 22$ Å^3
Volumen der $10\,H$-Atome $= V_H = 80 r_H^3 = 31$ Å^3
Volumen der $5\,C$-Atome $= V_O = 40 r_O^3 = 11$ Å^3

Volumen v. $C_6H_{10}O_5 = V = V_C + V_O + V_H = 64$ Å^3

Die hier interessierende Atomgruppe erfüllt somit ein ungefähres Volumen von 64 Å^3.

Damit ist der erste Teil der gestellten Aufgabe gelöst. Die nun folgende Bestimmung des Elementarparallelepipedes begegnet weit größern Schwierigkeiten.

Die anfangs erwähnten organischen Substanzen kristallisieren in niederen Symmetrieklassen; außerdem sind keine genauen kristallographischen Daten bekannt. Die feinpulverigen Stoffe eignen sich nur zur Untersuchung nach dem Verfahren von Debye und Scherrer. Weiterhin liefert das Diagramm bei diesen Substanzen verhältnismäßig wenig Debye-Scherrer-Ringe. Aus allen diesen Gründen ist eine vollständige Strukturbestimmung, solange keine größeren Kristalle gezüchtet werden können, sehr schwierig, ja fast aussichtslos.

1) Bragg, *X*-Rays and Crystal Structure.

Es ist nun aber leicht möglich, ein Volumen anzugeben, das in der Regel größer ist als der Elementarraum; somit läßt sich auch eine obere Grenze für den Polymerisationsgrad bestimmen.

Aus der Braggschen Grundgleichung für Linien erster Ordnung, nämlich $d = \frac{\lambda}{2 \sin \varphi}$ folgt für minimales φ maximales d. Die innerste Linie des Diagramms liefert also den größten Netzebenenabstand d. In der Regel wird derselbe auch zugleich Identitätsabstand sein. Außer den bekannten Möglichkeiten für das Nichteintreffen dieser Annahme ist bei organischen Substanzen, die viel Wasserstoff enthalten, noch zu berücksichtigen, daß Netzebenen, die in der Besetzung mit Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen übereinstimmen, aber in bezug auf die Wasserstoffverteilung verschieden sind, für die Reflexion der Röntgenstrahlen gleich wirken können wegen dem verschwindend kleinen Intensitätsbeitrag des Wasserstoffs. Im allgemeinen wird aber bei gleicher Verteilung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in einer Ebene für die Variation der Verteilung der Wasserstoffatome die Möglichkeit weit eingeschränkt sein.

Es ergibt sich somit aus dem ersten Ring in der Nähe des Primärstrahles ein maximaler Identitätsabstand und daraus eine obere Grenze für die Kantenlänge des Elementarparallelepipedes. Der Kubus über dieser Kante ist die obere Grenze für das Volumen des Elementarraumes. Durch Division desselben mit 64 Å^3 resultiert eine obere Grenze für den Polymerisationsgrad der Kohlenhydrate.

Infolge der oben erwähnten Schwierigkeiten besitzen diese Molekülgrößen nicht unbedingt definitive Bedeutung, sie sind aber in der erwähnten Streitfrage sicherlich wertvoll. Wie noch gezeigt wird, stößt man im Falle der Amylosen, die mit der Stärke sehr nahe verwandt sind, und deren Molekülgrößen nach anderen Methoden sicher bekannt sind[1]), mit Hilfe der röntgenometrischen Methode nie auf einen Widerspruch.

Dadurch gewinnen die Bestimmungen natürlich wesentlich an Zuverlässigkeit.

Die Aufnahmen wurden teils mit Eisen-, teils mit Kupferstrahlung aufgenommen. Weil nur die innerste Linie interessiert, wurde mit einer Plattenkamera gearbeitet. In den angeführten Diagrammen bedeutet φ der Glanzwinkel und s = schwach und st = stark die geschätzten Intensitäten.

Die nun zunächst folgenden Aufnahmen der Di-, Tetra- und Oktamylose sind mit Eisen-

1) Vgl. P. Karrer, loc. cit., Die kristallisierten Amylosen, S. 70.

strahlung und dem Abstand 49,4 mm zwischen Mitte des Substanzstäbchens und Platte gemacht worden.

Die Diagramme liefern folgende Daten:

Diamylose (Fig. 1)	Tetramylose (Fig. 2)	Oktamylose (Fig. 3)
st 4° 53′	s 6° 8,5′	s 3° 28′
s 6° 8,5′	st 8° 17′	s 4° 49,5′
st 8° 25′	s 10° 17,5′	s 8° 26,5′
s 10° 31′	s 12° 54,5′	s 11° 47′
s 11° 54,5′	st 14° 30,5′	st 12° 57,5′
st 13° 10′	s 20° 22′	s 14° 40′
s 14° 33′		

Daneben sind noch einige ganz schwache Linien vorhanden deren Ausmessung aber zu unsicher ist.

Für die Diamylose ergibt sich aus der innersten Linie $d = 11{,}35$ Å und daraus $d^3 = 1457$ Å^3. Division dieses Volumens mit 64 Å^3 liefert 22. Für Diamylose findet man somit $(C_6H_{10}O_5)_{22}$, während chemisch als sicherer Wert $(C_6H_{10}O_5)_2$ gefunden ist.

Bei der Tetramylose wird $d = 9{,}02$ Å und $d^3 = 734$ Å^3. Die maximal zulässige Formel wird $(C_6H_{10}O_5)_{12}$, wogegen sicher $(C_6H_{10}O_5)_4$ zutreffend ist.

Für die Oktamylose ergibt sich analog $d = 15{,}96$ Å und $d^3 = 4065$ Å^3. Daraus wird die Maximalformel $(C_6H_{10}O_5)_{63}$, während chemisch ein achtfach Polymeres vermutet wird[1]).

Diese Fälle zeigen, daß mit der neuen Methode tatsächlich eine obere Grenze für die Molekülgröße bestimmt werden kann, die mit andern Tatsachen nicht in Widerspruch steht.

Sämtliche nun folgenden Aufnahmen sind mit Kupferstrahlung gemacht worden. Der Abstand von Stäbchenmitte bis zur Platte beträgt 24,4 mm. Die Kreise mit den Durchmessern 40,5; 46,4 und 58,0 mm sind zu eliminieren, weil sie von der Blende herrühren.

Zunächst wurden nun die Triamylose und die Hexamylose untersucht. Von diesen beiden Stoffen hat P. Karrer auf Grund rein chemischer Untersuchungen[2]) vermutet, daß sie identisch sein müssen und daß ihnen beiden die Formel $(C_6H_{10}O_5)_6$ zukommen müsse. Die Verbindungen haben auch dieselben Kristallformen, allerdings sind nur wenige Daten feststellbar[3]).

Die Identität der Röntgendiagramme beweist nun endgültig die Übereinstimmung. In den Diagrammen folgen die Linien außerordentlich dicht aufeinander; qualitative Intensitätsschätzungen und die genaue Übereinstimmung der beiden schönsten und stärksten Linien lassen keinen Zweifel an der Identität übrig.

Triamylose (Fig. 4)	Hexamylose (Fig. 5)
st 6° 3′	st 6° 3′
st 9° 34′	st 9° 34′

dabei bedeutet st 6° 3′ die innerste Linie. Daraus berechnet sich $d = 7{,}27$ Å und $d^3 = 389{,}9$ Å^3. In diesem Volumen hat die Gruppe $C_6H_{10}O_5$ gerade 6 mal Platz; die maximal zulässige Formel wird also $(C_6H_{10}O_5)_6$, was mit der auf anderm Wege gefundenen Formeln gerade übereinstimmt.

Durch diese Beispiele ist die Anwendbarkeit der Methode genügend erwiesen, so daß nun ruhig Stoffe von ganz unbekanntem Molekulargewicht untersucht werden können.

Inulin, der bekannte pflanzliche Reservestoff, konnte bis anhin in seiner Molekülgröße nicht abgegrenzt werden.

Durch diese Untersuchung wird die Maximalformel $(C_6H_{10}O_5)_6$ zugelassen. Das Diagramm sieht folgendermaßen aus:

Inulin (Fig. 6)

st 5° 59,5′
s 8° 30,5′
st 10° 51′
s 16° 34,5′

Der Unterschied von Hexamylose ist deutlich erkennbar.

Es wird $d = 7{,}38$ Å und $d^3 = 401$ Å^3. Division mit 64 Å^3 liefert 6, woraus sich die obige Formel ergibt.

Bei der Zellulose wurde der kristallinische Charakter erstmals von P. Scherrer[1]) nachgewiesen. R. O. Herzog und W. Jancke[2]) bestätigten das Resultat und dehnten es auf die verschiedenen Stärkesorten aus. Die Aufnahmen wurden nun wiederholt und folgendes Resultat gefunden:

Zellulose (Fig. 7)

st 7° 21,5′
st 11° 13,5′
s 14° 53′
st 17° 11,5′

Der innersten Linie entspricht $d = 6{,}01$ Å, ferner wird $d^3 = 217$ Å^3. Die Gruppe $(C_6H_{10}O_5)$ hat in diesem Volumen dreimal Platz, weshalb

1) Die chemischen Daten finden sich bei P. Karrer, loc. cit.

2) P. Karrer, loc. cit., S. 77.

3) Johnsen u. Kalb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **55**, 1433, 1922.

1) In Zsigmondy: Kolloidchemie, 3. Aufl., S. 408, 1920.

2) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **53**, 2162, 1920; Zeitschr. f. Physik, **3**, 196, 1920.

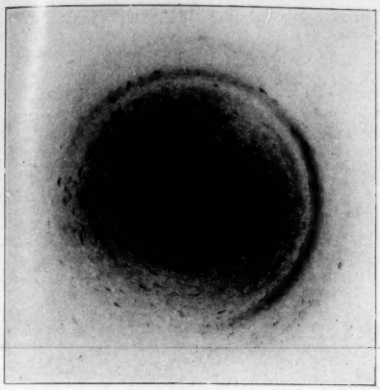


Fig. 5.

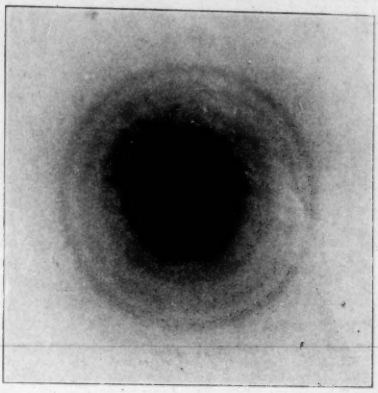


Fig. 6.

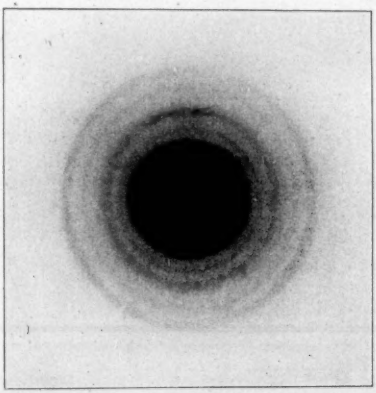


Fig. 7.

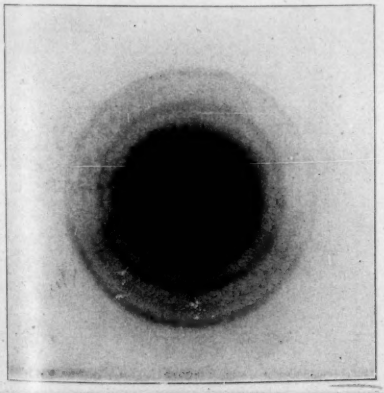


Fig. 8.

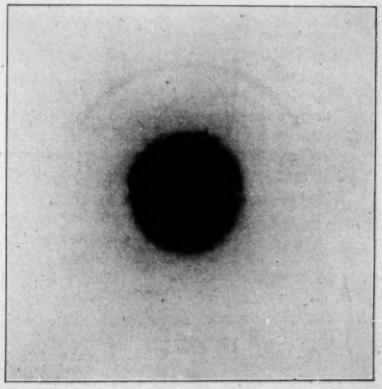


Fig. 9.

sich als maximale Formel $(C_6H_{10}O_5)_3$ ergibt, in guter Übereinstimmung mit den modernen Ansichten über den Aufbau der Zellulose.

Für Lichenin (Reservezellulose) liefert das Diagramm folgende Daten:[1])

Lichenin (Fig. 8)

st	5°	45′
st	10°	6′
s	13°	42′
s	17°	19,5′

Es wird $d = 7{,}69$ Å und $d^3 = 454$ Å^3, was siebenmal 64 Å^3 entspricht. Die Formel kann also maximal $(C_6H_{10}O_5)_7$ sein.

Für Stärke wurde folgendes Bild gefunden:

Stärke (Fig. 9)

st	8°	18,5′
st	11°	35′

Daneben sind noch einige ganz schwache, weiter außen liegende Kreise vorhanden. Der maximale Identitätsabstand wird $d = 5{,}21$ Å und $d^3 = 151$ Å^3, woraus als Formel $(C_6H_{10}O_5)_2$ resultiert. Dieses Ergebnis ist mit den neueren Anschauungen über den Aufbau dieses Stoffes in guter Übereinstimmung.

Wie die vorliegenden Ausführungen erläutern, ist es in vielen Fällen möglich, durch die angegebene Methode weitgehende Schlüsse über unbekannte Molekülgrößen zu ziehen. Die Anwendung des Verfahrens ist besonders in polymeren Reihen vorteilhaft.

Ich möchte noch an dieser Stelle Herrn Prof. P. Scherrer für die weitgehende Unterstützung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, danken; ebenfalls Herrn Prof. P. Karrer für die gütige Überlassung der Präparate.

1) Ausführliche Angaben über die sehr nahen Verwandtschaftsbeziehungen zwischen Lichenin und Zellulose (unter Berücksichtigung der Hydrozellulose, Oxyzellulose und umgefällter Zellulose) finden sich in: E. Ott, Untersuchungen an Lichenin und Zellulose mit Hilfe der Röntgenspektren. Helv. Chim. Acta, Februar 1926.

Zürich, Physikal. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Januar 1926.

(Eingegangen 20. Januar 1926.)

Elektrische Wellen im Gebiete des äußeren Ultrarot.

Von Marie Lewitsky.

In letzter Zeit sind einige Arbeiten erschienen, in welchen die kürzesten elektrischen Wellen erhalten und gemessen wurden[1]. Ich beschäftige mich mit derselben Frage schon längere Zeit und es scheint mir zweckmäßig zu sein, die Resultate meiner letzten Versuche mitzuteilen.

1. Methode und Apparate.

Meine Methode war im Grunde dieselbe, welche ich in meiner früheren Arbeit beschrieben habe[2]). Als Quelle diente ein System sehr kleiner Oszillatoren, die in einer Ebene gelagert wurden. Ich hielt für das Richtigste, daß die Dimensionen und die Lage der Oszillatoren bei den Messungen unverändert sein sollen, nämlich wegen der Kleinheit der relativen Abstände im Vergleich mit denen, welche wir bei optischen Untersuchungen haben, so daß Verschiebungen bei Messungen hier schädlicher sind.

Die Oszillatoren stellten Stückchen eines Molybdändrahtes dar von der Dicke 0,2 mm. Es wurden zwei Systeme von Oszillatoren benutzt. Im ersten (System I) variierte die Länge der einzelnen Oszillatoren von 0,1 bis 0,4 mm. Später wurde von Herrn Mechaniker E. Feldmann eine spezielle Schere konstruiert, die den Draht in bestimmte Stücke zu schneiden erlaubte und es wurde ein zweites System (II) von Oszillatoren angefertigt, welche die gleiche Länge 0,1 mm hatten. Die Oszillatoren wurden auf eine Glasplatte in einer Kanadabalsamschicht eingeklebt, so daß sie in parallelen Reihen hintereinander lagen, mit möglichst geringen Abständen zwischen ihren Enden. Der Abstand zwischen den Reihen war ungefähr gleich 1 mm.

Um eine genügend starke Ausstrahlung zu erhalten, müßte man viele Oszillatorenreihen in elektrische Schwingungen setzen. Das kann man aber nicht mit einer einzelnen Spannungsquelle erreichen. Der Funken strebt immer auf dem Wege des kleinsten Widerstandes und der kleinsten Durchschlagsarbeit zu gehen. In meiner früheren Arbeit wurden alle Oszillatoren und alle Zwischenräume unter dem Mikroskope gemessen und gleich gemacht. Deshalb sprang der Funken, sobald genügende Spannung an die Enden der Reihen angelegt wurde, in mehreren Reihen gleichzeitig. Wenn aber nur eine Reihe einen kleineren Durchschlagswiderstand als die andere besitzt, so schlägt der Funken nur in diese Reihe. Es ist aber eine zu mühsame Arbeit, alle Zwischenräume und die Lage aller Oszillatoren gleich zu machen und das wurde jetzt nicht ausgeführt. Bei verschiedenem

1) E. F. Nichols u. J. D. Tear, Phys. Rev. **20**, 88, 1922; Astrophys. Journ. **61**, 17, 1925; Glagolewa-Arkodiewa, Zeitschr. f. Phys. **24**, 153, 1924; Nature **113**, 640, 1924.

2) M. Lewitsky, Physik. Zeitschr. **25**, 107, 1924.

Durchschlagswiderstande in den Reihen kann man aber den Funken gleichzeitig in mehreren Reihen nur dann erhalten, wenn man für jede Reihe eine selbständige Spannungsquelle besitzt.

Um viele gleiche Spannungsquellen zu haben, die viele Oszillatorenreihen gleichzeitig erregen könnten, konstruierte ich einen Transformator, dessen sekundäre Wickelung aus 25 Spulen bestand. Die Spulen füllten einen vollen Ring aus. Die Primärwicklung bildete eine Windung über jede Sekundärspule und die Übersetzungszahl für jede Sekundärspule war gleich 40. Die Primärspirale bildete einen Schwingungskreis mit einer Kapazität (10^4 cm) und einer etwa 1,2 cm langen Zinkfunkenstrecke zusammen, welcher von einem großen Induktorium erregt wurde. Ein Ende von jeder der 25 Spulen wurde geerdet, das andere führte zu je einem Ende der 25 Oszillatorenreihen, deren andere Enden geerdet wurden. Bei der Gleichheit der Spannungen in den Spulen gelang es auf diese Weise, mehrere Reihen gleichzeitig in Schwingungen zu setzen, ohne daß der Funken von einer Reihe zu der anderen übersprang. In den Fällen, wo man eine Reihe besonders stark erregen wollte, verwendete ich einen gewöhnlichen von mir konstruierten Teslatransformator, der einen 45 cm langen Funken gab.

Die Wellenlänge der von den Oszillatoren ausgesandten Strahlung maß ich mittels mehrerer Diffraktionsgitter. Von diesen wurden hauptsächlich folgende vier verwendet:

Plangitter 1, das aus Messingstreifen 1 mm breit, 1 mm dick und 5 cm lang bestand. Die Streifen wurden auf einen Rahmen gespannt im Abstande etwa 1 mm voneinander. Die Dimensionen des Gitters sind 5×5 cm^2. Die Gitterkonstante gleich 2,1 mm.

Plangitter 2, das aus einer 1 mm dicken Messingplatte ausgeschnitten wurde. Die Dimensionen des Gitters 5×5 cm^2, die Gitterkonstante 4,4 mm (Breite der Streifen gleich 1 mm).

Konkavgitter 3, welches aus Stanniolstreifen bestand, die auf einer in Paraffin ausgeschnittenen und gut polierten Zylinderfläche angeklebt wurden. Die Breite der Streifen und die Zwischenräume wurden unter dem Mikroskope kontrolliert. Die Gitterkonstante beträgt 3 mm. Der Radius des Gitters ist gleich 20 cm, die Höhe 5 cm, und die Breite 13,5 cm.

Konkavgitter 4, welches aus einem 1 mm starken Messingzylinder ausgeschnitten wurde. Der Radius des Zylinders ist 26 cm gleich, die Gitterkonstante 4,4 mm, die Höhe 5 cm, die Breite 14 cm.

Die Maxima bei der Diffraktion wurden mit einem Thermoelement untersucht. Wegen der Schwäche der Strahlung mußte man ein sehr empfindliches Thermoelement benutzen. Da aber die Absorption der Strahlung im Glase nicht bekannt ist und auch jede Richtungsverwischung sehr zu befürchten war, so wollte ich das Thermoelement nicht in ein evakuiertes Glasgefäß einschließen. Ich versuchte wieder das Thermopaar *Te/Bi*, das viel stärker ist als die gebräuchlichen, zu benutzen. Es wurden Fäden aus *Te* und *Bi* angefertigt durch Schmelzen und Ausziehen in Glasröhren. Das Glas wurde dann mit Flußsäure bearbeitet und mit Wasser und Filtrierpapier entfernt. Auf diese Weise gelang es mir aber nur Fäden von genügender Länge nicht dünner als 0,1 mm zu erhalten, die dünneren brachen bei der Reinigung. Die *Te*- und *Bi*-Fäden wurden ziemlich leicht in dem Funken eines kleinen Induktoriums zusammengelötet. Das Zusammenlöten von Kupfer- oder Konstantandrähten mit *Te* und *Bi* konnte ich nach dieser Methode nicht erreichen, und ich verwendete dafür endlich die Methode einer kleinen, auf einer Glasplatte geschmolzenen Kugel von Zinn oder Woodmetall[1]).

Die Fäden waren sehr brüchig, und deswegen wurden sie meistens auf einer Glasplatte an einigen Stellen angeklebt. In einigen Thermoelementen berührte die Lötstelle *Te/Bi* das Glas, in anderen befand sie sich in Luft zwischen zwei Glasplatten, auf welchen die Fäden lagen. Im ersten Falle bemerkte man einige Trägheit des Thermopaars, die Empfindlichkeit war dieselbe.

Die Empfindlichkeit der dünnsten Thermoelemente erwies sich nur 3—1,5 mal höher als die des *Fe/Cnst*-Thermoelementes, wahrscheinlich wegen des großen Widerstandes. Außer dem *Te/Bi*-Paar verwendete ich noch ein *Fe/Cnst*-Thermoelement (Drahtdicke 0,01 mm), dessen Lötstelle in Luft sich befand.

Das Thermoelement mußte man dabei vor Luftbewegungen mit Pappe abschirmen. Die Annäherung der Hand zur Schraube rief schon einige Ablenkung hervor.

Das Galvanometer war ein aufgehängtes Du-Bois-Rubenssches Panzergalvanometer. Seine Empfindlichkeit variierte bei den Versuchen von 9 bis $2 \cdot 10^{-10}$ A.

2. Messungen mit den Plangittern.

Bei den Messungen mit den Plangittern benutzte ich das Schema Fig. 1. Die Oszillatoren befanden sich auf einem Glasstreifen, wo sie eine Fläche von 1 cm^2 überdeckten (10 Reihen, jede 1 cm lang). Dieser Teil des Streifens stand im Fokus eines kleinen parabolischen

1) A. H. Pfund, Physik. Zeitschr. 13, 871, 1912.

Spiegels ($F = 25$ mm), wie man das in Fig. 1 bei V sieht. Es wurden gleichzeitig 10—6 Reihen erregt. Vor dem Gitter G stand eine

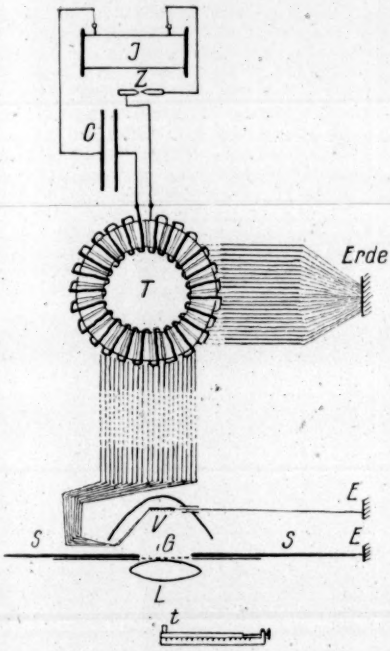


Fig. 1.

Steinsalzlinse L ($F = 17$ cm, Öffnungsdurchmesser 5 cm), längs deren Achse man das Thermoelement t bewegen konnte.

Bewegt man das Thermoelement längs der Achse der Linse L, so bemerkt man eine Stelle, wo die Wirkung am größten ist. Diese Stelle lag nahe dem optischen Fokus der Linse. Die Ausschläge erreichten hier bei dem Gitter 1 und Te/Bi-Paar (Lötstelle 0,1 mm dick, Fadenlänge etwa 2 cm) 15 Skalenteile, bei $Fe/Cnst$ 5—6 Skalenteile. Stellt man das Gitter so, daß die Streifen parallel den Reihen gehen, so sinkt der Ausschlag bis 3—1 Skalenteilen. Schirmt man die Öffnung des Schirmes SS mit Stanniol ab, so verschwindet jeder Ausschlag.

In der Lage der größten Wirkung bewegte ich das Thermoelement senkrecht zu der Linsenachse rechts oder links. Dazu diente ein spezielles Tischchen mit einer Mikrometerschraube, welche die horizontale Bewegung längs einer Skala mit Nonius gestattete. Die Ausschläge wurden für jedes $^1/_2$ mm bzw. 1 mm Verschiebung beobachtet. Die Bewegung führte man nicht weiter als 2 cm von der Achse, ohne die Linse zu drehen; bei weiterer Bewegung wurde die Linse gedreht, so daß sie senkrecht zur neuen Richtung stand.

Bei der Bewegung des Thermoelementes in der Brennebene bemerkte ich einige Maxima, die bei wiederholten Messungen fast genau auf denselben Stellen blieben. Fig. 2 zeigt drei Beobachtungen, welche an drei verschiedenen Tagen gemacht wurden. Die Enstehung dieser Maxima konnte man nicht anders erklären als durch die Diffraktion im Gitter. Denn nimmt man das Gitter weg, so erhält man bei ähnlicher Messung die Kurve (Fig. 3). Auf Grund der beschriebenen Vorversuche halte ich für erwiesen, daß die Maxima von der Diffraktion der Oszillatorenstrahlung herrühren.

Fig. 4 gibt die Resultate der Messungen mit dem Oszillatorensystem I, Gitter 1, Thermoelement Bi/Te (0,1 mm).

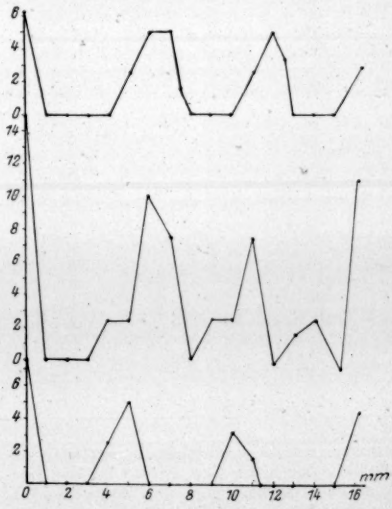


Fig. 2.

Fig. 5 stellt dasselbe dar für das Oszillatorensystem II. Man sieht auf den Kurven[1])

1) Wegen der Bedeutung der an den Maximalwerten stehenden eingeklammerten Ziffern (198), (181), (272), (308) vergleiche die folgenden Sätze.

(Fig. 4) zuerst Maxima an den Stellen, welche den Wellenlängen 0,072, 0,136, 0,198, 0,330, 0,379, 0,446 mm entsprechen würden.

In Fig. 5 hätte man die Wellenlängen: 0,058, 0,088, 0,099, 0,136 mm. Es ist aber bekanntlich von H. Rubens gefunden, daß die Absorption im Steinsalz von 20 μ anfangend bis zu

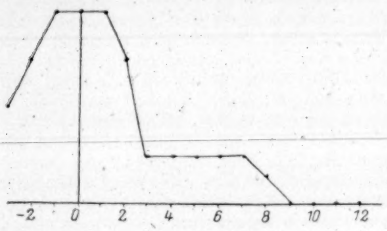


Fig. 3.

100 μ sich erstreckt und erst über 100 μ das Steinsalz wieder durchlässig wird. Deshalb wären das erste Maximum in Fig. 4 und die drei Maxima in Fig. 5 unverständlich, wenn man ihnen die oben angegebenen Wellenlängen zuordnen würde. Da sie sich aber immer wiederholten, so konnte man die Ursache nur in der Unregelmäßigkeit des Gitters sehen; die Messingstreifen genau auf den Rahmen zu

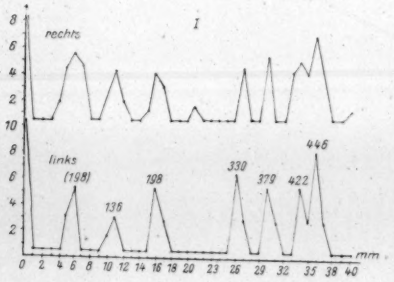


Fig. 4.

spannen erwies sich wirklich als eine sehr umständliche Aufgabe. Ich habe alle Zwischenräume des Gitters unter dem Mikroskop gemessen und fand, daß die Periodizität im Gitter bedeutende Fehler besaß, aber in einigem Abstande von einem Rande fast genau die Periode 6,32 mm sich wiederholte. Wenn man die genannten Maxima durch diese Periode erklärt, so berechnen sich die Wellenlängen 0,198, 0,181, 0,272, 0,308 mm, welche in Fig. 4 und 5 eingeklammert angegeben sind.

Um diese Resultate mit einem besseren Gitter zu kontrollieren wurde von Herrn Mechaniker E. Feldmann das Gitter 2 angefertigt,

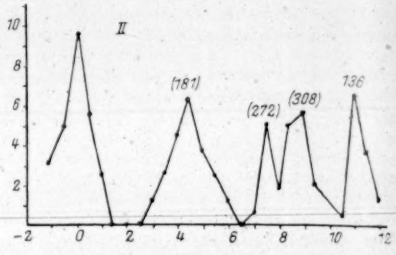


Fig. 5.

in welchem der größte Fehler nicht mehr als 1,5 Proz. der Periode 4,4 mm darstellte. Fig. 6 gibt die Resultate der Messungen mit diesem Gitter für das System I, Fig. 7 für das System II. Die

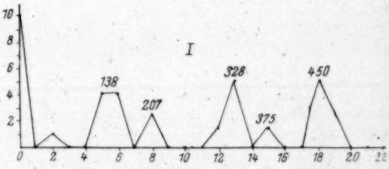


Fig. 6.

Wellenlängen sind bei jedem Maximum aufgetragen. Man sieht, daß die Wellenlängen 200, 181, 270, 310 μ hier wirklich auf ihren richtigen Stellen gemessen sind.

Die Meßmethode war für die Wellenlängen ziemlich empfindlich. Als ich anstatt des Molybdän Wolframdraht nahm, wurden alle Maxima zu größeren Wellenlängen verschoben. Diese Erscheinung erklärte sich später dadurch, daß wegen der großen Festigkeit des Wolframdrahtes die Stückchen bei dem Abschneiden etwas gebogen wurden und dadurch größere Länge erhielten.

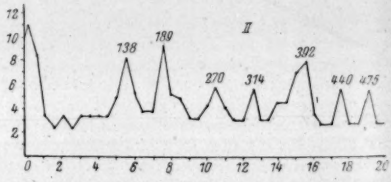


Fig. 7.

III. Messungen mit Konkavgittern.

Bei diesen Messungen benutzte man nur eine Reihe der Oszillatoren, die 3—5 cm lang war und erregte sie mit einem Teslatransformator. Die Reihe stand vertikal und den Gitterstreifen parallel.

Mit dem Gitter 3 untersuchte ich nur das System I. Die erregte Reihe und das Thermoelement (Te/Bi) wurden auf dem Fokalkreise des Gitters eingestellt in gleichen Winkelabständen (etwa 20^0) mit der Gitternormale in der Mitte. Die Einstellung erreichte man mittels eines horizontalen Kreises (vom Durchmesser 20 cm), der den Zylindermantel gerade über dem Gitter berührte und mittels eines an diesem Kreise aufgehängten verschiebbaren Lotes, das zur eigentlichen Einstellung auf dem Fokalkreise

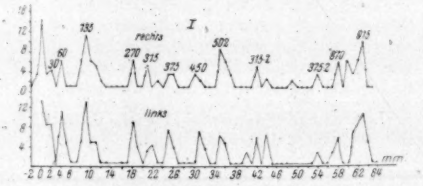


Fig. 8.

diente. Nachdem das Thermoelement einmal auf die Kreisperipherie eingestellt war, erfolgte seine Verschiebung zunächst in der Richtung der Tangente. Jedesmal nach einer Verschiebung um 1,5 cm wurde das Thermoelement aber wieder auf den Kreis zurückgeführt.

Ich beschreibe hier nicht die Einzelheiten der Versuche, welche vorgenommen wurden, um verschiedene störende Wirkungen zu beseitigen.

Die Kurven die sich aus vielen Messungsreihen ergaben, rechts und links von der Stelle der größten Wirkung, sind in Fig. 8 abgebildet. Die aus den Maxima berechneten Wellenlängen sind in Fig. 8 eingetragen.

Das Gitter 4 hatte eine spezielle Einrichtung zur Brennweitenbestimmung. Das Gitter wurde vertikal befestigt am Ende eines Ebonitbrettes, das 26 cm lang war. Am anderen Ende des Brettes befand sich ein Kreissegment mit einer Rinne, die längs eines Kreises von 13 cm lief. Ein Ebonitstab, der um die Mitte des Ebonitbrettes sich drehen konnte, trug auf seinem Ende einen kleinen eisernen Wagen, der sich auf einem Rade längs der Rinne mit sehr geringer Reibung bewegen konnte[1]). Auf dem Wagen befanden sich kleine Zapfen zur Aufnahme des Thermoelementträgers, die mittels einer Mikrometerschraube längs dem Radius der Rinne beweglich waren. Mit Hilfe dieser beiden Bewegungen suchte man die Stelle der größten Wirkung im Thermoelement bei Einstellung des Vibrators in eine beliebige Lage in der Rinne. Dann bewegte man den Wagen in der Rinne und machte nach jedem halben Millimeter Beobachtungen. Eine Teilung längs der Rinne

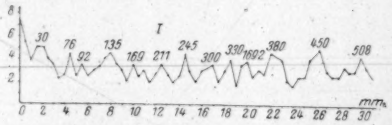


Fig. 9.

diente zur Bestimmung der Lage des Thermoelementes.

Bei dem Gitter 4 waren die Messungen mit dem Thermoelement $Fe/Cnst$ gemacht. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde bis $2 \cdot 10^{-10}$ A erhöht. Da bei dieser Empfindlichkeit das Galvanometer die Änderungen im äußeren Magnetfelde fühlte, so mußte man nachts zwischen 1 und 5 Uhr beobachten. Die Luftbewegungen wurden vom Apparat sorgfältig abgeschirmt.

Die Resultate der Beobachtungen für das System I sind in Fig. 9 gegeben, für das System II

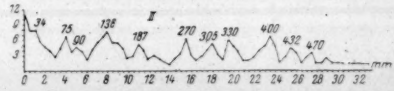


Fig. 10.

in Fig. 10. Man sieht hier die Wiederholung fast genau derselben Wellenlängen, die man mit den Plangittern erhielt.

4. Schlüsse.

Die folgende Tabelle stellt alle Messungen und Resultate zusammen:

Man sieht, daß im ersten System die Wellenlängen 30, 136, 330, 375, 450 und 508 immer erscheinen und ohne Zweifel zu den gleichen Oszillatoren gehören. Im zweiten System bleiben die Wellenlängen 136, 185, 270, 310 und 470 in allen Fällen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Funkenräume auch einige langwellige Wärmestrahlung aussenden und welche Wellenlängen wirklich zu den Oszillatoren gehören, ist hier nicht entschieden. Jedenfalls scheint mir

1) Diese Einrichtung sah die Einschließung des ganzen Apparates in einem evakuierten Raum vor, wo der Wagen von außen mit einem Magnet in Bewegung gesetzt werden sollte.

System I von Oszillatoren der Länge 0,1 bis 0,4 mm, der Dicke 0,2 mm

Gitter	Wellenlänge in μ													
1. Plan	—	—	—	136	—	198	—	330	379	422	446			
2. Plan	—	—	—	137	—	207	—	328	375	—	450			
3. Konkav	30	60	—	135	—	—	315	—	375	—	450	502	870	915
4. Konkav	30	76.	92	135	169	211	300	330	380	—	450	508		

System II von gleich langen Oszillatoren: Länge 0,1 mm, Dicke 0,2 mm

1. Plan	—	—	—	136	181	272	308				
2. Plan	—	—	—	138	189	270	314	—	392	440	475
4. Konkav	34	75	90	136	187	270	305	330	400	432	470

die Anwesenheit von elektrischen Schwingungen der Wellenlängen 30—1000 μ hier nicht zu bezweifeln.

Die Messungen mit den Plangittern zeigen, daß der Brechungsindex des Steinsalzes im Gebiete 100—400 μ nur wenig variiert und seiner Größe nach nahe dem optischen Brechungsindex liegen muß.

Die Energie der elektrischen Schwingungen der beschriebenen Oszillatoren ist außerordentlich klein. Macht man eine Schätzung nach der Erwärmung des Thermoelements, so bekommt man für die ganze von dem System I (etwa 1000 Oszillatoren) während des Versuches durch das Gitter gehende Energie ungefähr $2{,}10^{-6}$ cal. Man müßte eine besonders intensive Quelle dieser kurzen Wellen auffinden, um ihre Strahlungsgesetze und Eigenschaften untersuchen zu können.

Dem Direktor des Physikalisch-Technischen Röntgeninstituts Herrn Akademiker A. Joffe spreche ich hier meinen besten Dank aus für die liebenswürdige Freistellung der Apparate und Mittel für diese Arbeit.

Leningrad-Sosnowka, Physik.-Technisches Röntgeninstitut, Dezember 1925.

(Eingegangen 23. Januar 1926.)

Berichtigung zu meiner Arbeit über die Intensität der Röntgenreflexe (diese Zeitschrift 26, 29—32, 1925).

Von P. P. Ewald.

Gelegentlich einer experimentellen Untersuchung über die Intensität der Röntgenreflexe, die demnächst von H. Mark, W. Ehrenberg und dem Verf. veröffentlicht wird, hat sich herausgestellt, daß in der oben genannten Arbeit leider ein Flüchtigkeitsfehler stehen geblieben ist, auf den mich später auch Herr I. Waller freundlichst aufmerksam gemacht hat.

Die dort abgeleitete Formel, wonach einem unpolarisierten einfallenden Röntgenstrahl bei der symmetrischen Reflexion unter dem Einfallswinkel θ (gegen die Oberfläche) insgesamt ein Energiebetrag proportional zu

$$|S| \cot g\, \theta \quad (S = \text{Strukturamplitude})$$

entzogen wird, gilt nur für $\theta < 45^0$; für $\theta > 45^0$ (also Ablenkungen $> 90^0$) sollte diese Formel fortgesetzt werden durch $|S| \operatorname{tg} \theta$. Irrtümlicherweise waren in der ersten Arbeit die Beiträge der beiden Polarisationsrichtungen, die im Verhältnis 1 : cos 2 θ stehen, addiert worden, ohne vorher von cos 2 θ den absoluten Betrag zu nehmen.

Die theoretische Intensitätskurve für einen idealen Kristall erhält hierdurch für Abbeugungswinkel $> 90^0$ einen Wiederanstieg nach oben. Daß sie für Abbeugung um 180^0 scheinbar unendlich wird, liegt am Versagen der zur Ableitung benutzten Näherungen an der Dispersionsfläche. Ein starker Anstieg ergibt sich aber auch unter Berücksichtigung der nächsten Näherung.

Bemerkt sei noch, daß die in Fig. 2 der genannten Arbeit zur Bestätigung der Formel herangezogenen Intensitäten an Diamant (nach Sir W. H. Bragg) bis auf die zwei schwächsten und unsichersten mit $\theta < 45^0$ gewonnen sind, so daß sie nach wie vor als Bestätigung der Formel für $\theta < 45^0$ gelten können.

(Eingegangen 18. Februar 1926.)

Berichtigung zu meinem Referat über die photographische Spektralphotometrie.

Von H. B. Dorgelo.

Ich wurde darauf hingewiesen, daß mein Referat über die photographische Spektralphotometrie in dieser Zeitschrift nicht genügend betonte, daß die Untersuchungen im Utrechter Laboratorium das Problem der Intensitätsmessung

und der Intensitätstheorie in eine ganz neue Phase gebracht haben. Ich beeile mich deshalb zu erklären, daß auch nach meiner Meinung die in Utrecht unter der energischen Leitung von Ornstein in Zusammenarbeit mit seinen Mitarbeitern Moll, Burger, van Cittert, Frl. Bleeker, mir und anderen ausgeführten Untersuchungen von grundlegender Bedeutung für dieses Gebiet der Physik sind.

Gleichzeitig möchte ich auch hier auf eine kurze Notiz der Herren Goos und Koch[1]) zu meiner Arbeit hinweisen, welche die verbesserte Einstellgeschwindigkeit ihres Photometers betont. Ich habe dies vor kurzem an einem neuen Apparat konstatieren können und korrigiere deshalb gern die betreffende Stelle in meinem Referat.

1) Physik. Zeitschr. **27**, 41, 1926.

(Eingegangen 29. Januar 1926.)

BESPRECHUNGEN.

Joseph Würschmidt, Theorien des Magnetismus. Bericht des Komitees über Theorien des Magnetismus des National Research Council in Washington von S. J. Barnett, L. R. Ingersoll, J. Kunz, S. L. Quimby, E. M. Terry, S. R. Williams, A. P. Wills. Deutsch von J. Würschmidt, Sammlung „Wissenschaft" Bd. 74. Friedrich Vieweg & Sohn, A.-G, Braunschweig. 1925. X, 309 Seiten mit 67 Abbildungen. Preis geh. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Ein Unterausschuß des National Research Council in Washington hat es unternommen, einen umfassenden Überblick über die historische Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der magnetischen Theorien zu geben. Die Reihe der zusammenfassenden Darstellungen des Magnetismus kann sich mit der der Elektrizität weder nach Zahl noch nach Abgeschlossenheit messen. Selbst in den heute vorherrschenden Theorien des Magnetismus ist nicht annähernd die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zu finden, die die Elektrizitätslehre nach Faraday und Maxwell gewinnen konnte, und so muß man jeden neuen Überblick, der dazu beitragen kann, den zeitgenössischen Forschern diejenigen Stellen aufzuweisen, in denen die Theorie verbesserungsbedürftig ist oder wo Experimente zur Prüfung oder Verbesserung vorhandener Theorien fehlen, dankbar begrüßen.

Der erste, mehr historische Aufsatz ist aus der Feder von S. L. Quimby und behandelt in leicht verständlicher Form auf 17 Seiten die Theorien von Gilbert, Poisson, Ampère, Faraday, Weber, Maxwell und Ewing, die zeitlich alle vor der Entdeckung des Elektrons liegen.

Der zweite Abschnitt, der ein gutes Drittel des gesamten Buches ausmacht, bespricht die Fortschritte der Theorien des Dia- und des Paramagnetismus von 1900 bis 1920 und ist im wesentlichen durch zwei Fortschritte gekennzeichnet, erstens durch die Einführung des Elektrons und damit des nach klassischen Methoden aufgefaßten Magnetons und zweitens durch die Verwendung der Quantentheorie. Der Abschnitt ist von A. P. Wills in Vektorendarstellung geschrieben und erfordert in Einzelheiten das Zurückgreifen auf Originalarbeiten. Er ist neben dem ergänzenden nächsten Kapitel über den Ferromagnetismus der bei weitem wertvollste Beitrag der Kommission und wird jedem Fachmann ein Gefühl mitreißender Begeisterung wecken. Der erste Abschnitt umfaßt die klassischen Theorien von Langevin und Voigt, sowie die von Honda, Gans, Honda u. Okubo, Oxley und Frivold. Den experimentellen Stützen des hierbei erwähnten Metamagnetismus gegenüber hätte der Referent eine etwas schärfere Kritik für angebracht gehalten. Der zweite Abschnitt bringt die Theorien zur Darstellung, die die Plancksche Quantentheorie in erster oder zweiter Fassung benutzen, und umfaßt mithin die Theorien des Paramagnetismus von Oosterhuis, Keesom, Gans, v. Weyssenhoff, Reiche, Rotszajn u. a, sowie die Theorie des Diamagnetismus von Schroedinger u. a.

Der nächste Schritt in der logischen Reihenfolge der Behandlung des Stoffes bringt die Theorien des Ferromagnetismus, die seit Weiss alle den einen Gedanken der molekularen — inneren — Felder gemeinsam haben. Nach einem kurzen Überblick über die Theorien von Ewing und Langevin wird die Weisssche Theorie entwickelt, die bekanntlich ein Analogon zur Übertragung der van der Waalsschen Theorie der Gase auf Flüssigkeiten ist, in dem der gleiche Gedanke auf die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus angewandt, zur ersten brauchbaren Theorie des Ferromagnetismus führt. Als sehr wertvoll empfindet man in diesem Abschnitt, den E. M. Terry geschrieben hat, die vielfachen Vergleiche zwischen Theorie und Experiment, die eine gesunde kritische Einstellung zur Theorie erwecken. In ähnlicher Weise werden weiter die Theorien des Ferromagnetismus von Frivold, Gans und Honda und Okubo behandelt. Die Schwierigkeiten, die sich der experimentellen Größenbestimmung des theoretisch notwendigen molekularen Feldes entgegenstellen, werden sehr schön durch die Besprechung der Arbeiten von Onnes und Perrier, Onnes und Oosterhuis, Weiss und Foex, Oxley, Lorentz, Maurain, Kaufmann und Meyer, Schild u. a. hervorgehoben, und damit wird auf ein dankbares Feld für die zukünftige Forschung hingewiesen.

Das nächste Kapitel aus der Feder von J. Kunz über die „Theorien der magnetischen Kristalle und das Magneton" macht einen etwas kompilatorischen Eindruck; es mangelt ihm die gleiche innere Durcharbeitung, die die voraufgehenden Beiträge so sehr auszeichnet. Es mag dies aber zum Teil an der Schwierigkeit der Materie liegen, die in ihren experimentellen Ergebnissen noch vielfach widerspruchsvoll ist. Merkwürdigerweise wird in diesem Abschnitt zum erstenmal die Theorie des Bohrschen Magnetons besprochen, die der Leser gerne schon in früheren Kapiteln herangezogen gesehen hätte. Außer dieser werden die einschlägigen Arbeiten von Weiss, Kunz und Parson erwähnt, und von Kristallen die Ergebnisse an Pyrrhotin, Magnetit, Hämatit und reinem Eisen. (Als

störend hat der Referent empfunden, daß in dem ganzen Buch statt des im deutschen, englischen und französischen üblichen „Pyrrhotin" durchweg „Pyrrhotit" gesagt wird.) Man vermißt — an dieser Stelle vielleicht am meisten — die wichtigen Arbeiten von Gerlach und Stern über die Magnetonbestimmungen an Atomen und anderes mehr.

Mehr anhangsweise wird schließlich die Theorie der Magnetostriktion besprochen, deren Bedeutung für die Theorie des Magnetismus und die Praxis vielleicht bis heute nicht genug gewürdigt wird. Desto begrüßenswerter ist es, daß das Komitee zwei Aufsätze hierüber von S. R. Williams und S. L. Quimby in den Bericht aufgenommen hat. Den Schluß bildet ein Überblick von S. J. Barnett über die Arbeiten über das Impulsmoment des Elementarmagnets, der sich unter anderm mit dem Einstein-deHaas-Effekt beschäftigt, dessen Theorie noch immer nicht mit den Experimenten in Einklang ist, wenn man nicht den Landéschen aus der Quantentheorie abgeleiteten Koeffizienten als befriedigende Erklärung gelten lassen will, und ein kurzes Referat von L. R. Ingersoll über alle magneto-optischen Erscheinungen (Faraday-, Zeeman- und Kerreffekt), das jedoch zu kurz ist (13 Seiten), um dem mit der Materie nicht Vertrauten einen Einblick vermitteln zu können.

Es ist ein weiter Weg wissenschaftlicher Forschung, der in dem nur wenig mehr als 300 Seiten starken Bändchen von berufensten Fachleuten nachgezeichnet worden ist und wir sind dem Herausgeber E. Wiedemann, wie dem Übersetzer J. Würschmidt und seiner Frau L. Würschmidt zu Dank verpflichtet, daß sie keine Mühe und Arbeit gescheut haben, uns den Bericht des National Research Council in unserer Muttersprache bequem zugänglich zu machen. Die Ausstattung des Buches, das jeder auf dem Gebiet des Magnetismus Arbeitende freudig begrüßen und auch dem Fernerstehenden ein willkommener Wegweiser sein wird, ist dem Verlag entsprechend gut.

O. v. Auwers.

J. Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven. Sammlung Vieweg, Bd. 78; VI, 118 Seiten mit 31 Abb. im Text. Braunschweig, Fried. Vieweg & Sohn, A.-G. 1925. Preis M. 6.—.

Ein immer wiederkehrendes Bedürfnis sowohl des Eisenwerkers, der Magnetstahl oder Dynamoblech auf den Markt bringt, wie auch des Elektrotechnikers, der das eine oder das andere verarbeitet, ist die genaue Kenntnis der Entmagnetisierung, die ein Material für bestimmte Formen aufweist. Denn will man zur Bestimmung der wahren Magnetisierungskurve des Materials nicht mühsam zu bewickelnde geschlossene Ringe oder ebenso langwierig abzudrehende Ellipsoide herstellen, kommt man um den ausschlaggebenden Einfluß der Entmagnetisierung, der von der Form und Feldstärke abhängt, nicht herum. Sowohl bei ballistischen Jochmessungen wie bei magnetometrischen an Kreiszylindern ist die genaue Kenntnis des sogenannten Magnetisierungsfaktors unerläßlich. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß J. Würschmidt die Theorie der Scherung und des Entmagnetisierungsfaktors in einer kleinen Monographie ausführlich dargestellt hat. Obwohl das Büchlein größtenteils auf dem experimentellen Material des Verfassers ausgebaut ist, werden doch die einschlägigen Messungen von Mann, Benedicks, Shuddemagen, sowie von Lamb, Holborn und Gumlich kritisch besprochen und die Unterschiede ballistischer und magnetometrischer Scherungsfunktionen betont. Das reiche Zahlenmaterial bezieht sich auf Ringe, Ellipsoide und Kreiszylinder und kann durch die mathematisch ausführliche Darstellungsweise, unterstützt von einer Integraltafel im Anhang, leicht nachgeprüft werden. Das Büchlein wird dem Spezialisten bei der Dürftigkeit der bisherigen Literatur über Entmagnetisierungsfaktoren sehr willkommen sein und füllt eine oft empfundene und betonte Lücke aus.

v. Auwers.

Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. 11. Auflage. Gr.-8°. Des dritten Bandes zweite Hälfte: Karl F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme (unter Mitwirkung von H. C. Grimm, Würzburg). X u. 436 S. m. 52 Figuren. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1925. Geheftet M. 21.—.

Im Rahmen der von A. Eucken, O. Lummer † und E. Waetzmann veranstalteten Neuherausgabe des altberühmten Lehrbuches erscheint — als erster, wenn wir nicht irren — der 28 Bogen starke Kinetikband von Herzfeld. Tatsächlich handelt es sich hier nicht sowohl um eine Bearbeitung der betreffenden Teile der alten Auflage als vielmehr um eine vollkommene Neuschöpfung. Vivant sequentes, wenn wir in diesem Band eine Qualitätsprobe der neu hineingesteckten Arbeit und ein Muster der in der Neuauflage angestrebten Behandlungsweise des Stoffes erblicken dürfen. In außerordentlich glücklicher Weise durchdringen sich auf diesen inhaltsreichen Seiten Theorie und Experiment. Der Leser verliert nie aus dem Auge, welche wirklich beobachteten Erscheinungen den Anstoß zu einer theoretischen Entwicklung gegeben haben. Übersichtliche Tabellen bringen instruktives Belegmaterial in sorgfältiger Auswahl. Neben den theotetischen sind auch die wichtigen experimentellen Untersuchungen mit großer Vollständigkeit zitiert und referiert.

Die Darstellungsweise erhebt sich bewußt über den sehr elementaren Standpunkt der alten Auflage, von dem aus eine erschöpfende Wiedergabe der Theorien schlechterdings unmöglich war. Aber die Erhebung erfolgt allmählich, schrittweise. Breit, deutlich, nicht Sätze sparend und keine begriffliche Schwierigkeit verschleiernd werden in den ersten Kapiteln die elementaren Betrachtungen der Gastheorie und der einfachsten allgemeineren Form von Molekularstatistik auseinandergesetzt. Alle Begriffe werden zu voller Anschaulichkeit herausgearbeitet und so weit wie möglich experimentell belegt, z. B. bei der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung durch die Intensitätsverteilung in den ultraroten CO-Banden und durch die Sternschen Versuche mit Silberatomstrahlen (auch die Vorlesungsversuche mit dem zweidimensionalen Gasmodell von Minnaert werden besprochen). Der theoretische Standpunkt wird sukzessive durch Übergang zu allgemeineren Methoden vertieft, jedes Erscheinungsgebiet wird grundsätzlich an der Stelle referiert, wo es dem theoretischen Verständnis eben zugänglich geworden ist. Dieses Vorgehen — im Gegensatz zu der in Handbüchern meist unvermeidlichen Abtrennung der theoretischen von den experimentellen Kapiteln — erhält den Lehrbuchcharakter des Werkes, trotz oder neben der weitgehend erreichten Vollständigkeit. Das Buch ist, wie der alte Müller-Pouillet, lesbar geblieben, kein bloßes Nachschlagewerk, sondern als methodisch sorgfältig durchdachtes Kompendium vorzüglich geeignet für den Studierenden der Physik und,

wenn er nicht gar zu mathematikfeindlich ist, auch der Chemie.

Von vielen Schönheiten, die das Herz des Lehrers von diesem Standpunkt aus besonders erfreuen, können nur einzelne beispielsweise erwähnt werden. Da ist etwa auf S. 20 die schöne und instruktive Herleitung des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes aus dem Temperaturgleichgewicht einer Gasatmosphäre nach Boltzmann. (Wäre diese Überlegung nicht so ganz in Vergessenheit geraten, so könnte nicht von Zeit zu Zeit immer wieder das Loschmidtsche Gespenst von der Unverträglichkeit dieser beiden Dinge auftauchen.) Einige Seiten vorher erfreut eine kinetische Betrachtung über die Arbeitsleistung eines Gases bei der Ausdehnung. — Ganz besonders hervorzuheben scheint mir folgender methodische Gesichtspunkt. Obwohl natürlich in den späteren Teilen des Werkes die Quantentheorie voll zu ihrem Recht kommt, wird doch Wert darauf gelegt, so weit wie irgend möglich ohne dieselbe vorzudringen. Beim Lernenden, dem die Quantenvorstellung von Haus aus immer bizarr erscheinen muß, läßt sich ein Verständnis für ihre Notwendigkeit ohne strikte Einhaltung dieses Grundsatzes bestimmt nicht erzielen. Besonders wertvoll sind in dieser Hinsicht die Überlegungen auf S. 193 u. 223, wo die größenordnungsmäßige Abschätzung der Dissoziationskonstante und der Dampfdruckkonstante auf klassischer Grundlage gegeben wird. (Man stößt heute öfters auf die Ansicht, auch die klassische Kinetik könne über diese Konstanten gar nichts aussagen, während dies nur von der rein phänomenologischen Thermodynamik gilt.)

Ausführliche Namen- und Sachregister ergänzen das Werk. Druck und Ausstattung sind durchaus vorzüglich und zweckentsprechend, nur würden wir es wegen der ausgedehnten Verbreitung, die gerade bei diesem Einzelband wahrscheinlich ist, begrüßen, wenn gebundene Exemplare in den Handel kämen. Wir wünschen ihm diese ausgedehnte Verbreitung von ganzem Herzen, denn er füllt wirklich eine empfindliche Lücke unserer Literatur aus und wird sich, glauben wir, in den Handbibliotheken der Physiklehrer bald seinen ständigen Platz neben der Planckschen Thermodynamik und der Boltzmannschen Gastheorie erobert haben. E. Schrödinger.

M. Planck, Vom Relativen zum Absoluten. Gr.-8°. 24 S. Leipzig, S. Hirzel. 1925. M. 1.25.

In einer Gastvorlesung, die er im Dezember 1924 in der Universität München gehalten, entwickelt der große Physiker den Gedanken, daß der Fortschritt der Physik in der Richtung vom Relativen zum Absoluten vor sich gehe. Das „Absolute" bedeutet ihm das von weniger Variabeln Abhängige, das Unabhängigere, im Vergleich zum Abhängigeren, dem „Relativen". In diesem Sinne ist der Schritt vom Äquivalentgewicht zum Molekulargewicht ein Schritt vom Relativen zum Absoluten. Das Äquivalentgewicht von O gegen H ist 8 relativ zur Verbindung H_2O und 16 relativ zur Verbindung H_2O_2. Das Molekulargewicht von O gegen H ist jedoch absolut 16, d. h. unabhängig von der speziellen Verbindung, die O und H eingehen. Analog bedeutet die Fixierung der Integrationskonstante in dem Ausdruck der Energie einen Schritt vom Relativen zum Absoluten, insofern wir früher nur von der Energie eines Zustandes relativ zur Energie eines anderen Zustandes sprechen konnten, jetzt aber imstande sind, den absoluten Wert der Energie eines Zustandes, also ohne jede Bezugnahme auf einen anderen Zustand anzugeben. Das gleiche gilt von der Entropie. Die Behauptung ist nun, daß jeglicher Fortschritt in dem angegebenen Sinne vom Relativen zum Absoluten führt. Planck läßt einen Kontra-Redner auftreten, der gewichtige Gründe für die entgegengesetzte Behauptung vorbringt und „als Trumpf" die Relativitätstheorie ausspielt. Ich meine, daß beide, der Pro- und der Kontra-Redner, unrecht haben. Die Aufgabe der Naturwissenschaft ist doch, den Zusammenhang der Erscheinungen zu erforschen und durch geeignete Begriffe zu beschreiben. Je nachdem man eine neue „Abhängigkeit" oder eine neue „Unabhängigkeit" entdeckt, wird man in den Funktionen, die das Naturgeschehen abbilden, die Zahl der Variabeln vermehren oder vermindern, also — im Sinne Plancks — sich vom Absoluten entfernen oder sich ihm nähern.

In dem Bestreben, seine Behauptung gegen den Kontra-Redner zu verteidigen, weicht Planck unversehens von seiner Definition des „Absoluten" ab. Er erinnert daran, daß man „ebensowenig alles relativieren, wie man alles definieren oder beweisen kann; denn wie bei jeder Begriffsbildung von mindestens einem Begriff ausgegangen werden muß, der keiner besonderen Definition bedarf, so knüpft jedes Relative im letzten Grunde an etwas selbständiges Absolutes an". Und Planck entwirft das Zukunftsbild einer Physik, die auf den absoluten Maßeinheiten des Wasserstoffkerns, des elektrischen und des Wirkungs-Quantums aufgebaut ist. Allgemein gesprochen, handelt es sich darum, Naturkonstanten als Maßeinheiten zu benützen. In seiner „Theorie der Wärmestrahlung" (in § 164 der 2. Auflage) hat Planck diesen Gedanken eingehender behandelt. Die „natürlichen Maßeinheiten" sind — nach seiner Ansicht — dadurch ausgezeichnet, daß sie „unabhängig von speziellen Körpern und Substanzen, ihre Bedeutung für alle Zeiten und für alle, auch außerirdischen und außermenschlichen Kulturen notwendig behalten". — Viel geringer hat F. W. Bessel die Bedeutung der natürlichen Maßeinheiten eingeschätzt. In seinen 1848 erschienenen „Populären Vorlesungen" sagt er: „Von welchem nicht selbst als Maß anzuwendenden Gegenstande man aber auch das Naturmaß hernehmen möge, so muß es immer durch seine Messung erlangt werden. Da wir aber keine Größe durch Messung oder Beobachtung kennen lernen, sondern uns ihr dadurch nur nähern können, so erfüllt das durch Messung zu erlangende Naturmaß nie die erste der Forderungen, welche ein Maß erfüllen soll, nämlich die, an sich selbst jede Unbestimmtheit auszuschließen" (l. c. S. 288). Die Bemerkung Bessels trifft auch die Planckschen Naturmaße, da wir wohl niemals Wasserstoffkerne auf die Wage legen, sondern uns bestenfalls eines in Wasserstoffkernen geeichten Gewichts bedienen werden. — Daß jedes Relative schließlich an etwas Absolutes anknüpft, ist richtig, nur dürfen wir nicht vergessen, daß dieses Absolute kein Faktum, sondern eine Definition ist. So basiert z. B. jede physikalische Messung auf einem „selbständigen Absoluten", nämlich einem Normal-Etalon, das nicht faktisch, sondern definitionsgemäß unveränderlich ist. Das Absolute in diesem Sinn ist nicht das Ziel, sondern der Ausgangspunkt und die Vorbedingung jeder Messung. Und wenn z. B. ein Maßsystem durch ein anderes, etwa das C-G-S-System durch die Planckschen Naturmaße ersetzt wird, so bedeutet das nicht einen Schritt vom Relativen zum Absoluten, sondern einen Schritt von einem Absoluten zu einem anderen Absoluten.

Am Schluß seiner Rede benützt Planck das Wort „absolut" in einer dritten, nämlich seiner gewöhnlichen Bedeutung: im Sinn der absolut gültigen Wahrheit. Er wirft die Frage auf: „Wer bürgt uns dafür,

daß ein Begriff, welchem wir heute einen absoluten Charakter zuschreiben, vielleicht schon morgen sich in einem gewissen neuen Sinn als relativ erweisen wird?" Und antwortet: „Nach allem, was wir erlebt haben, kann eine derartige Bürgschaft niemand in der Welt übernehmen. Ja wir dürfen wohl sogar mit Sicherheit behaupten, daß das Absolute schlechthin uns niemals faßbar sein wird." —

Man meint, Montaigne oder Mach zu hören. Leider fügt Planck den Nachsatz an, daß nichts uns hindere, diesem Absoluten „in unbeschränktem Grade näher zu kommen". — Von der Mathematik her sind wir gewohnt, solche Behauptungen von Grenzen, denen man beliebig nahe kommen kann, bewiesen zu sehen. Hier wird die Behauptung ohne Beweis, ja ohne den Schatten eines Beweises, hingestellt.

Heinrich Löwy.

Tagesereignisse.

Preisausschreiben des Vereins Deutscher Ingenieure.

Der wissenschaftliche Beirat des Vereins Deutscher Ingenieure hat Anfang 1925 ein Preisausschreiben in Höhe von 5000 Mark zur kritischen Sichtung der Literatur über Verfahren zur Messung mechanischer Schwingungen erlassen. Der Termin für die Einreichung der Bewerbungen war der 1. Mai 1926. Dieser Termin ist mit Rücksicht auf die gegenwärtige starke Inanspruchnahme der Kreise, die für die Bewerbung in Frage kommen, auf den 1. Oktober 1926 verschoben.

Das Preisausschreiben hat folgenden Wortlaut:

„Messung mechanischer Schwingungen"
Preisausschreiben des Vereins Deutscher Ingenieure für eine kritische Untersuchung der bekannt gewordenen Verfahren.

Die Meßverfahren für mechanische Schwingungen haben schon außerordentlich vielseitige Bearbeitung erfahren. Vor Inangriffnahme weiterer Versuchstätigkeit auf diesem Gebiete ist es dringend notwendig, die vorhandenen Forschungsarbeiten einer eingehenden kritischen Sichtung zu unterziehen. Der Verein Deutscher Ingenieure setzt zur Erlangung einer solchen kritischen Übersicht nachstehende Preise aus.

Das Gebiet der Meßverfahren mechanischer Schwingungen ist an Hand der Originalarbeiten einer kritischen Bearbeitung zu unterziehen in bezug auf die praktische Brauchbarkeit der einzelnen Verfahren für Messungen einerseits im Laboratorium, andererseits im Betriebe mit Maschinen und Fahrzeugen oder auf der Baustelle. Im besonderen ist darzulegen, welche Verfahren für die in der Technik vorkommenden Fälle mechanischer Schwingungen wichtig sind, ohne daß bisher geeignete Instrumente dafür entwickelt sind. Als Quellensammlungen kommen hauptsächlich in Betracht:

1. Handbuch der Physik von Winkelmann,
2. Handbuch über Seismometrie von B. Galitzin,
3. Handbuch der physiologischen Technik von Tigerstädt, Bd. I, 4, 1,
4. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von Abderhalden, Abt. V, T. I, Lfg. 23.

Den Darlegungen ist ein möglichst umfassendes systematisches Verzeichnis der vorhandenen Literatur anzufügen. Die Arbeit ist mit einem Kennwort zu versehen und in geschlossenem Umschlag mit der Aufschrift „Preisausschreiben über Schwingungsmeßverfahren" bis zum 1. Mai 1926 an die Geschäftsstelle des Vereins Deutscher Ingenieure, Berlin NW 7, Sommerstr. 4a, einzureichen. Name, Wohnort und Stand des Bearbeiters sind in einem zweiten, mit dem gleichen Kennwort versehenen Umschlag beizufügen.

Als Bearbeiter kommen nur Reichsdeutsche oder Deutschösterreicher in Betracht. An Preisen sind ausgesetzt

ein erster Preis von 3000 Mark,
zwei weitere Preise von je 1000 Mark.

Das Verlagsrecht der preisgekrönten Arbeiten geht mit der Zuerkennung des Preises an den V. D. I. über unter Vereinbarung des für derartige Arbeiten üblichen Honorars.

Die Geschäftsstelle des V. D. I. gibt auf Anfrage nähere Auskunft.

Berichtigung.

In dem Artikel H. Barkhausen „Warum kehren sich die für den Lichtbogen gültigen Stabilitätsbedingungen bei Elektronenröhren um" in Nr. 2 dieses Jahrganges sind versehentlich in der Figur 1 die beiden Klischees miteinander verwechselt worden. Das links stehende gehört natürlich zur rechtsstehenden Unterschrift und umgekehrt.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habiliert: An der Universität Berlin Dr. Paul Günther für physikalische Chemie, an der Universität Kiel Dr. Robert Schmidt für Geometrie (bisher in Königsberg).

Ernannt: Der Privatdozent an der Universität Marburg Dr. Rudolf Weyrich in Marburg zum ord. Professor der Mathematik an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Gebhard Wiedmann zum a. o. Professor der Röntgenographie daselbst, Oberschulrat Paul Zühlke zum Honorarprofessor der mathematischen Didaktik an der Universität Marburg, die Privatdozenten für Mathematik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Samson Breuer und Dr. Julius Wellstein zu a. o. Professoren, der Privatdozent an der Universität Göttingen Dr. Hellmuth Kneser zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Greifswald, der ord. Professor der Mathematik an der Universität Rostock Dr. Ernst Pohlhausen in gleicher Eigenschaft an der Technischen Hochschule Danzig, der a. o. Professor an der Universität Göttingen Dr. Bernhard Gudden zum ord. Professor für Experimentalphysik an der Universität Erlangen.

Berufen: Der ord. Professor an der Universität Tübingen Dr. Walter Gerlach zum ord. Professor der Experimentalphysik an der Technischen Hochschule Berlin (als Nachfolger von Geh. Rat Kurlbaum).

Vom Lehramt zurück: Der ord. Professor der Physik an der Universität München Geh. Regierungsrat Dr. Leo Grätz.

Gesuche.

PHYSIKER,

Dr. phil. nat., an deutschem Universitätsinstitut seit einem Jahr mit eigener wissenschaftlicher Arbeit zwecks Habilitierung beschäftigt, sucht

Assistentenstelle.

Referenzen stehen zur Verfügung. – Anfragen unter **S. H. 642** an den Verlag der Physikalischen Zeitschrift (S. Hirzel) in Leipzig, Königstr. 2.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.